



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**REDUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE EFLUENTES
INDUSTRIAIS E DOMÉSTICOS TRATADOS POR IRRADIAÇÃO
COM FEIXES DE ELÉTRONS, AVALIADA COM AS ESPÉCIES
Vibrio fischeri, *Daphnia similis* E *Poecilia reticulata***

SUELI IVONE BORRELY

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Carlos Enrique de Mesquita

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**REDUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E
DOMÉSTICOS TRATADOS POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS,
AVALIADA COM AS ESPÉCIES *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis* E *Poecilia
reticulata***

Sueli Ivone Borrely



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

Orientador:

Dr. Carlos Henrique de Mesquita

São Paulo, 2001

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela oportunidade de chegar até aqui e, principalmente, por me ensinar a experimentar e a descobrir a natureza.

Meus filhos, Carlos Eduardo, Lucas e Thales pelos quais eu quero fazer sempre mais.

Meu querido Arnaldo, amigo, companheiro, marido. Ah .., sem você eu não seria.

À Dra. Maria Helena, Coordenadora do Projeto de Tratamento de Efluentes com Uso das Radiações, por todo o apoio e confiança.

Dr. Carlos Henrique, pela confiança e apoio durante a execução deste projeto.

À Dra. Regina pelo apoio e atenção, que auxiliou muito com sua correção cuidadosa, além das sugestões.

Aos engenheiros responsáveis pelos irradiadores, Bete e Carlos Gaia, que muito nos apoiaram, conduzindo as irradiações, sempre dando um jeitinho de encaixar mais amostras.

Aos colaboradores da SABESP – Eng^a. Heloísa, Quím. Hideki, Técnicos Batista e a todos aqueles que nos auxiliaram, mesmo que indiretamente.

À Celina, com quem dividi os esgotos por bom tempo. Agradeço, também, pela força e apoio moral (sempre me lembrando para me inscrever nesta ou naquela fase do programa da pós-graduação).

Ao Nelson, pela inestimável ajuda com o uso dos recursos computacionais. Por todas as vezes que nos auxilia com o “scanner”, montagem dos painéis, discussões quanto aos recursos gráficos, enfim, por tudo. Nos momentos finais da edição deste trabalho sua ajuda foi fundamental.

Meus queridos colegas de trabalho, em especial ao Quím. Hiroshi, pelas discussões, realização das análises de COT, e apoio geral.

AGRADECIMENTOS

Aos amigos da Cetesb: Biólogo Paulo, Dra. Maria Inês, Biólogos Eduardo, Sandra, Prof. Pedro Zagatto, e tantos outros.

Queridos colaboradores do Laboratório, Dona Helena, Reginaldo, Quitéria e Ethel.

A todos os meus amigos, em especial à Cintia, Mitiko e à Tati, pela amizade.

Estagiários e estudantes – especialmente Paula, Alexander, Nadeje e Cristina. Cada um com seu jeito muito especial.

À Dra. Beatriz, que sempre pronta a nos auxiliar, participou dos exames de qualificação e seminário, com sugestões valiosas.

Ao Quím. Flávio e ao Prof. Gutz pela colaboração na determinação do peróxido de hidrogênio.

Aos nossos amigos Marcus, Fernanda e Cláudia, por todo o apoio.

Aos colegas da Comissão de Pós-graduação, em especial ao apoio da secretaria.

À Agência Internacional de Energia Atômica, pelas oportunidades de treinamento no exterior e apoio financeiro no Projeto Modelo BRA 025.

Ao IPEN por todas as oportunidades.

Da qualidade da água depende a vida!

São Paulo, novembro de 2001

**REDUÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E
DOMÉSTICOS TRATADOS POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE
ELÉTRONS, AVALIADA COM AS ESPÉCIES *Vibrio fischeri*,
Daphnia similis E *Poecilia reticulata***

Sueli Ivone Borrely

Resumo

Estudos que visam à aplicação da radiação ionizante ao tratamento de efluentes têm sido desenvolvidos pelo IPEN, com efluentes de distintas fontes de geração. Este trabalho apresenta os resultados dessa aplicação em efluentes industriais e domésticos que são tratados na Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano, São Paulo, ETE Suzano (SABESP). O objetivo do estudo foi avaliar a tecnologia das radiações para o tratamento de efluentes complexos com base na toxicidade dos efluentes. Os locais amostrados corresponderam a: a) forte mistura de efluentes industriais e esgotos domésticos (UNA); b) afluentes da estação ou efluente da grade média (GM); c) efluente final tratado nos níveis primário e secundário (EFF). Os três organismos-teste utilizados foram a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, o microcrustáceo *Daphnia similis* e o peixe *Poecilia reticulata*. O terceiro teste foi aplicado somente para o efluente final. Ficou demonstrada a presença de toxicidade aguda nos afluentes e efluentes da estação, bem como foram obtidos percentuais de redução da toxicidade que variaram entre 75% a 95% com as seguintes doses de radiação 50kGy (UNA), 20kGy (grade média) e 5,0kGy para o efluente final. A eficiência da irradiação avaliada com o peixe foi de 40% a 60%. A redução da toxicidade nesses efluentes está associada à degradação de contaminação orgânica e solventes industriais. Foi observada a redução gradual da toxicidade com o incremento das doses de radiação. O tratamento promoveu uma redução estatisticamente significativa na toxicidade aguda, nas condições em que foram realizados os experimentos. Não foi observada a presença de peróxido de hidrogênio residual no efluente final irradiado a 5,0kGy.

**WHOLE TOXICITY REMOVAL FOR INDUSTRIAL AND DOMESTIC EFFLUENTS
TREATED WITH ELECTRON BEAM RADIATION, EVALUATED WITH *Vibrio
fischeri*, *Daphnia similis* AND *Poecilia reticulata*.**

Sueli Ivone Borrely

Abstract

Several studies have been performed in order to apply ionizing radiation to treat real complex effluents from different sources, at IPEN. This paper shows the results of such kind of application devoted to influents and effluents from Suzano Wastewater Treatment Plant, São Paulo, SUZANO WTP, from SABESP. The purpose of the work was to evaluate the radiation technology according to ecotoxicological aspects. The evaluation was carried out on the toxicity basis which included three sampling sites as follows: a) complex industrial effluents (UNA); b) domestic sewage mixed to the industrial discharge (GM); and c) final secondary effluent (EFF). The tested-organisms for toxicity evaluation were: the marine bacteria *Vibrio fischeri*, the microcrustacean *Daphnia similis* and the guppy *Poecilia reticulata*. The fish tests were applied only for secondary final effluents. The results demonstrated the original acute toxicity levels as well as the efficiency of electron beam for its reduction. An important acute toxicity removal was achieved: from 75% up to 95% with 50kGy (UNA), 20kGy (GM) and 5,0kGy for the final effluent. The toxicity removal was a consequence of several organic solvents decomposed by radiation and acute toxicity reduction was about 95%. When the toxicity was evaluated for fish the radiation efficiency reached from 40% to 60%. The hipotesis tests showed an statistically significative removal in the developed studies condition. No residual hydrogen peroxide was found after 5,0kGy was applied to final effluent.

SUMÁRIO

1.0 – INTRODUÇÃO	1
2.0 – OBJETIVO	5
3.0 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	6
3.1 – Tratamento de Águas Residuárias Industriais e Domiciliares	7
3.2 – Componentes Orgânicos e Inorgânicos e Toxicidade	9
3.3 – Mistura Complexa	12
3.4 – Radiólise da Água e a Decomposição de Compostos Orgânicos por Radiação	13
3.5 – Acelerador de Elétrons	16
3.6 – Decomposição de Compostos Orgânicos por Radiação	21
3.7 – Estudos que Envolvem a Toxicidade	26
3.8 – Teste de Toxicidade Aguda Realizados com as Bactérias Marinhas <i>Vibrio fischeri</i> - Sistema Microtox	28
3.9 – Teste de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia similis</i> (Cladóceras, Crustácea)	33
3.10 – Teste de Toxicidade Aguda com o peixe <i>Poecilia reticulata</i>	34
3.11 – Estudos de toxicidade realizados com efluentes complexos	34
4.0 – METODOLOGIA	38
4.1 – Estação de Tratamento de Esgotos Suzano, ETE Suzano	39
4.2 – Amostragem	43
4.3 – Irradiações	44
4.4 – Avaliação da Toxicidade Aguda	47
4.4.1 – Testes de toxicidade com a bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i>	48
4.4.2 – Testes de toxicidade com o microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	49

4.4.3 - Testes de toxicidade com o peixe <i>Poecilia reticulata</i>	51
4.4.4 - Testes estatísticos e avaliação da eficiência do processo por irradiação	53
4.5 - Manipulações das amostras	54
4.6 - Análise de carbono orgânico total dissolvido	55
4.7 - Análise de Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	55
5.0 - RESULTADOS	57
5.1 - Avaliação do ponto UNA	58
5.2 - Avaliação do ponto Grade Média - GM	69
5.3 - Avaliação do ponto Efluente Final - EFF	78
5.4 - Validação dos testes de toxicidade	92
5.5 - Discussão	95
6.0 - CONCLUSÕES	105
7.0 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1.0 - INTRODUÇÃO

A importância da água para a existência da vida justifica todos os cuidados possíveis para manter a sua qualidade e garantir a manutenção da vida. Contudo, essa garantia depende de ações dirigidas à preservação, do uso racional das águas e do desenvolvimento de tecnologias que assegurem o abastecimento público e o tratamento de efluentes, adequadamente. Entretanto, esse cuidado que é fundamental não se verifica desde que o homem encontrou os rios e os mares para lançar e diluir os seus resíduos, sem se dar conta que são todos os níveis de organização biológica que suportam o planeta com uma farta prestação de serviços e que o mais irreversível dos impactos humanos sobre os ecossistemas é, sem dúvidas, a perda da biodiversidade.

Como consequência desse comportamento, hoje se admite a ocorrência de contaminações que vão desde os reservatórios naturais, de águas superficiais, atingindo também os lençóis de águas subterrâneas, além das praias. Essa situação não está restrita aos países menos desenvolvidos pois o comprometimento das águas mesmo em lençóis freáticos já é comum nos países mais desenvolvidos (Aieta e Col., 1988, Saneamento Ambiental, 1996).

Levantamentos preliminares efetuados pela Cetesb apontam nada menos que 2.300 áreas potencialmente contaminadas em função das atividades que são desenvolvidas, sem incluir os postos de gasolina, que somam mais de 2.000 e dos quais 45 já estão comprometidos com vazamentos. Isto só na região metropolitana de São Paulo (Cetesb, 1996).

O custo desse descuido é alto e cresce ainda mais quando considerada a relação direta que existe entre contaminação ambiental e saúde. Assim, segundo dados do Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (CABES) são registradas 135 mil internações a cada ano em consequência de doenças infecciosas e parasitárias por

contaminação hídrica. Esse quadro é agravado quando acrescido de 15,1% de óbitos por causas desconhecidas no Brasil, quando a OMS estabelece um índice de 2% para causas desconhecidas. Com relação à contaminação química das águas, a Organização Mundial da Saúde, OMS, reconhece que 25% dos casos de câncer têm origem na poluição química do ambiente (ABES, 2000).

O principal receptor de grande variedade e quantidade de poluentes são os ecossistemas aquáticos, mesmo que os poluentes sejam lançados no ar, no solo, ou diretamente nos corpos d'água. É muito comum o lançamento direto de esgotos e efluentes industriais nos ambientes aquáticos.

Os efluentes líquidos são classificados como poluentes das águas não somente porque podem ser tóxicos, mas também por provocar mudanças na temperatura, pH e salinidade dos corpos receptores. Situação essa agravada porque os efluentes normalmente contêm mais de um componente químico tóxico e que variam na composição e no tempo (Rand , 1995).

Uma forma de avaliar as mudanças que já estão ocorrendo nos ambientes aquáticos, sob a influência das substâncias tóxicas, é desenvolver estudos toxicológicos, quer pela aplicação de testes de toxicidade quer pelo biomonitoramento. Uma publicação brasileira recente, intitulada "Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI", apresentou diversos trabalhos cujos dados demonstraram, claramente, os efeitos dos lançamentos de contaminantes nesses ambientes por meio de análises da qualidade da água e aplicação de índice de proteção da vida aquática (Peláez-Rodríguez e col., 2000). A obra também trata sobre avaliações da toxicidade de efluentes industriais e domésticos e seus efeitos na biodiversidade (Lima & Viegas, 1998; Silva e col., 2000).

Em vista das evidências de contaminações nos diversos ambientes, tem surgido a busca por soluções seja por meio da revisão de legislações dedicadas à área ambiental, assim como pela melhora

das metodologias de estudo e do controle de poluição. O pleno desenvolvimento de tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes também deve ser levado em consideração.

Indicadores bioquímicos, fisiológicos ou histológicos de exposição ou de efeito, têm sido propostos para avaliar os danos induzidos pela presença dos compostos químicos xenobióticos aos organismos dos ambientes aquáticos, chamados biomarcadores. Dentre eles as provas mais evidentes são provenientes do metabolismo por meio de inibição da acetilcolinesterase, indução do citocromo P450, entre outros (Bainy, 2000).

Quanto ao tratamento de efluentes, os sistemas biológicos de tratamento são os mais representativos por sua grande utilidade, eficiência e simplicidade, por tratar-se de um processo natural de biodegradação. Entretanto, a biodegradação fica prejudicada à medida que as atividades industriais geram produtos sintéticos recalcitrantes e que o conjunto de efluentes lançados pelas indústrias representam matrizes complexas de efluentes, podendo significar uma carga demasiadamente tóxica aos processos metabólicos que são a base da biodegradação (Branco, 1986).

Os processos avançados de oxidação têm despertado considerável interesse para tratar determinadas classes de efluentes, em virtude da sua capacidade de mineralizar os compostos orgânicos. Uma via eficiente para a oxidação é a formação e o ataque dos radicais hidroxila em águas, que podem ser obtidos pelo uso do peróxido de hidrogênio, do gás ozônio, da radiação ultravioleta e das radiações ionizantes representadas pela fontes gama ou feixe de elétrons (Araújo e col, 1991, Gehringer e col, 1991 e 1993).

A radiação ionizante é uma das tecnologias mais eficientes na geração de radicais $[OH\cdot]$ e importante desenvolvimento tem sido realizado para tornar essa aplicação viável para a área ambiental. Trata-se de uma tecnologia consolidada para aplicações industriais, modificação de polímeros, esterilização e produtos médicos-cirúrgicos,

entre outras. Mais recentemente, alguns grupos de pesquisadores sugerem, ainda, a combinação da tecnologia com feixe de elétrons com o gás ozônio de modo a evitar o efeito das espécies redutoras, que também são formadas pela radiólise da água (Gehring e col, 1993).

No desenvolvimento das aplicações das radiações para o tratamento de efluentes, diferentes objetivos têm sido considerados, pelo potencial das radiações em degradar compostos orgânicos, eliminar microrganismos, auxiliar o processo de desidratação de lodos residuais, promovendo sempre a redução dos contaminantes (Pikaev, 1995; Borrely e col.1998).

Qualquer tecnologia que possa ser associada ao tratamento biológico ou mesmo ser aplicada a efluentes industriais, tornando-os mais susceptíveis ao ataque microbiano, estará auxiliando os processos naturais de biodegradação que ocorrem no ambiente ou em estações de tratamento de esgotos.

O estudo considerou a toxicidade potencial de efluentes complexos, antes e após o tratamento com feixe de elétrons, avaliando a eficiência do tratamento com radiação ionizante na redução da toxicidade aguda. As amostras de afluentes e efluentes foram procedentes da Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano, ETE Suzano. Os parâmetros físico-químicos que foram acompanhados são pH, sólidos totais, e matéria orgânica.

2.0 - OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo estudar a eficiência da radiação ionizante na redução da toxicidade de efluentes complexos, provenientes da Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano. Para isso foram aplicados testes de toxicidade aguda na avaliação da toxicidade original dos efluentes brutos e nos efluentes submetidos ao tratamento com feixe de elétrons.

Os organismos-teste utilizados na avaliação da toxicidade dos efluentes foram: a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, o microcrustáceo *Daphnia similis* e o peixe *Poecilia reticulata*, representando três níveis tróficos diferentes.

Os testes de toxicidade aguda, usados para a avaliação da toxicidade dos efluentes tratados e não tratados por irradiação, visaram às seguintes informações:

- a. Determinar a concentração do efluente que causa efeito tóxico (imobilidade ou letalidade) para 50% dos organismos submetidos ao teste, [CE50 ou CL50, %, v/v, tempo], com efluentes brutos e irradiados, em tempos de exposição padronizados pelas respectivas normas técnicas.
- b. Determinar as doses ideais de radiação a serem sugeridas para cada ponto da estação amostrada, definidas a partir dos níveis de contaminação original.
- c. Avaliar a eficiência do tratamento proposto, a partir dos percentuais de reduções da toxicidade obtidos pela irradiação dos efluentes com as doses mais eficientes, verificando a possível presença de subprodutos tóxicos.

3.0 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Poluição das águas significa a introdução direta ou indireta de substâncias ou energia no ambiente aquático resultando tanto em efeitos deletérios como perigosos aos recursos vivos, perigo à saúde do homem, prejuízo das atividades que dependem da água, incluindo desde a pesca até os usos múltiplos da água (Rand & Petrocelli, 1985; GESAMP, 1993).

Um agente tóxico pode produzir uma resposta adversa em um ou mais sistemas biológicos causando efeitos letais ou sub-letais, quando introduzido num determinado ambiente de forma deliberada ou acidental. A avaliação dos riscos que milhares de substâncias químicas ou mistura de compostos presentes em efluentes complexos impõem aos ambientes aquáticos tem sido feita por meio de estudos ecotoxicológicos que tentam quantificar os efeitos dos lançamentos e identificar os contaminantes, na medida do possível (Bertoletti, 1990).

Existem três formas mais imediatas de minimizar o impacto de lançamentos de efluentes aos organismos aquáticos, com uma consequente manutenção ou melhoria da qualidade das águas. São elas: a) a racionalização no uso de matérias primas para os distintos processos industriais, com a implementação de programas de reciclagem; b) a implementação de tratamentos de efluentes eficientes pelas próprias indústrias; c) o controle efetivo dos lançamentos, que incluam dados de toxicidade aguda e crônica, nos efluentes finais a serem lançados, assim como nos esgotos domésticos afluentes e efluentes das estações de tratamento.

A técnica que utiliza a radiação ionizante para o tratamento de efluentes consiste em submetê-los ao feixe de elétrons, neste caso, respeitando-se a espessura da camada de água conforme a energia da máquina. A energia dos elétrons redistribuída entre os átomos e moléculas da água contaminada, promove a formação de radicais livres [H·] e [OH·], que são espécies altamente reativas. Esses radicais

induzirão reações de oxidação, redução, dissociação ou degradação e, ainda, a formação de moléculas ativas, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, ao interagirem com as moléculas da água e contaminantes nela presentes. O ozônio e o peróxido de hidrogênio que são formados também podem ser de grande utilidade para o processo. Simultaneamente, a ionização das moléculas de água exercem um efeito letal nos microrganismos. As reações são complexas e ocorrem em frações de segundos, quando o material atravessa a zona de radiação produzida pelo feixe de elétrons.

3.1 - Tratamento de Águas Residuárias Industriais e Domiciliares

A matéria poluidora que atinge um curso d'água sofre um processo natural de neutralização que inclui a diluição, a sedimentação e a estabilização química, processo esse que recebe a denominação genérica de autodepuração. No tratamento biológico de esgotos procura-se repetir, em ambiente restrito e em curto espaço de tempo, os mesmos processos que ocorrem ao longo da correnteza de um rio, com respeito à autodepuração. Para isso, é necessário proporcionar ao esgoto as condições ideais que favoreçam a oxidação biológica, principalmente quanto à proliferação bacteriana, com a introdução de oxigênio, quando se trata de processos de tratamento aeróbio, o que é feito na estação de tratamento de esgotos (Branco, 1986).

A presença de grande quantidade de bactérias nos esgotos proporciona os catalisadores necessários às reações envolvidas na biodegradação, que são as enzimas respiratórias. As bactérias, fungos, vermes e outros microrganismos, responsáveis por tais oxidações, alimentam-se da matéria orgânica para obter a energia necessária e respiram o oxigênio dissolvido na água (Branco, 1986).

Dessa forma, o esgoto sofre um tratamento primário, que consiste na remoção de sólidos grosseiros, óleo (livre) e sólidos suspensos, e um tratamento secundário ou tratamento biológico, que remove óleo solúvel e matéria orgânica. Esse processo envolve ainda a nitrificação, onde a amônia é removida. Após a clarificação pela separação de sólidos via biológica, o efluente pode ser ou não clorado e descartado em um corpo receptor.

A atividade biológica é empregada para a formação de flocos ativos nos processos biológicos de tratamento. Esses flocos podem agregar-se sob a forma de película aderente a um suporte sólido ou manter-se livres, em suspensão no meio líquido, no caso dos lodos ativados. A atividade nitrificante de um processo biológico depende estreitamente da manutenção das condições do ambiente propícias à reprodução e à atividade bioquímica das bactérias. As exigências dessas bactérias dizem respeito não só às condições de temperatura e pH, como à presença de elementos micronutrientes indispensáveis e, à ausência de compostos orgânicos e minerais tóxicos ou simplesmente inibidores de sua atividade (Imhoff & Klaus, 1985).

Os filtros biológicos são muito eficientes, com relação à nitrificação. Nos sistemas de lodos ativados a nitrificação pode ser quase completa quando em sistemas bem operados. A presença de determinados compostos orgânicos pode inibir completamente a nitrificação, quando presentes em concentrações de até 0,1 mg/L em lodos ativados que não tenham tido prévio contato com essas substâncias. A tiouréia é um exemplo. O efeito inibidor pode cessar quando a sua aplicação é feita de maneira contínua. Isto se dá em vista da acentuada capacidade de adaptação que os microrganismos do esgoto manifestam em presença desses compostos, os quais agem mais como inibidores do processo de nitrificação do que como agentes tóxicos, propriamente ditos. Essa adaptação consiste na capacidade adquirida pelos microrganismos de destruir biologicamente certas substâncias que não eram capazes de metabolizar (Branco, 1986).

Os elementos cromo, níquel e cobre são tóxicos às bactérias nitrificantes, quando presentes em concentrações superiores a 0,25 mg/L, (determinado para culturas puras), enquanto o zinco, o manganês e o cobalto apresentam toxicidade acima de 1,0 mg/L. O cobre tende a acumular-se, na forma de precipitados ou de quelatos, apresentando um efeito cumulativo, sobre a nitrificação (Branco, 1986).

Entre os principais inibidores orgânicos encontram-se o íon cianeto e os compostos que contêm enxofre e nitrogênio ligados ao mesmo átomo de carbono. O efeito de uma determinada concentração de um composto inibidor é tanto menor quanto maior for a temperatura e a concentração de lodos ativados ou mais longo for o tempo de retenção dos esgotos na estação de tratamento (Branco, 1986).

3.2 - Componentes Orgânicos e Inorgânicos e Toxicidade

O material orgânico presente numa amostra é um indicativo que considera todas as substâncias orgânicas juntas e presentes em águas residuárias. Esse termo surgiu a partir das dificuldades em se detectar a ampla variedade de substâncias orgânicas que podem estar presentes na maioria das águas residuárias, como são os esgotos domésticos. Para se quantificar a massa de material orgânico utiliza-se uma das duas propriedades que praticamente todas as substâncias orgânicas têm em comum: (1) capacidade de serem oxidadas e (2) a presença do carbono orgânico.

A partir dessa propriedade do material orgânico em ser oxidado surgiram duas análises muito utilizadas para quantificar a matéria orgânica. São elas: a Demanda Química de Oxigênio, DQO, e a Demanda Bioquímica de Oxigênio, DBO, ambas com procedimentos bem padronizados e descritos amplamente. Em ambos os testes a

concentração de material orgânico é calculada a partir do consumo do oxidante necessário para a sua oxidação, mistura de dicromato de potássio e ácido sulfúrico para o teste da DQO. No teste da DBO o oxidante utilizado é o oxigênio e a oxidação do material orgânico requer a interferência de bactérias (APHA, 1989).

O controle da carga poluidora de efluentes industriais líquidos, das águas residuárias e dos esgotos domésticos foi realizado, por muito tempo, somente com base em parâmetros como a DBO, DQO, sólidos em suspensão, sulfetos, metais, e alguns agentes tóxicos, cujos limites estão bem estabelecidos na legislação estadual e federal (Cetesb, 1986).

Sabe-se, entretanto, que esses limites, estabelecidos isoladamente, não preservam a qualidade da água quando um considerável número de substâncias é lançado nos corpos receptores e não são analisadas devido às dificuldades analíticas e ao custo elevado. Outro fator importante é a interação que pode ocorrer entre as substâncias que torna a caracterização química de efluentes complexos muito difícil e não fornece informações sobre os efeitos tóxicos para os organismos aquáticos (Rand, 1995).

Dessa forma, hoje é possível afirmar que existe o controle para a emissão de efluentes previsto em legislação estadual e federal, entretanto se considerarmos a grande quantidade de substâncias passíveis de serem lançadas nos ambientes aquáticos por atividades industriais, verifica-se que o número para os quais foram estabelecidos os padrões na legislação está muito aquém daquele que seria necessário para um controle efetivo, sem considerar os custos e as dificuldades técnicas envolvidas.

Gherardi-Goldstein (1988) cita dois exemplos importantes da relação direta existente entre toxicidade aguda e as atividades industriais. O primeiro exemplo, o processo Kraft da produção de papel e celulose, de cujos efluentes foram listados os dados de toxicidade de 35 compostos, detectados em efluentes da indústria de

papel, para peixes expostos isoladamente a cada um dos contaminantes por 96 horas. A toxicidade foi expressa por CL50-96h, concentração letal do agente tóxico a 50% dos organismos-teste expostos, na sua maioria inferiores a 10%, portanto esses compostos foram considerados muito tóxicos (McKean, 1980).

Já no segundo exemplo, é apresentada a composição química em efluentes de uma indústria têxtil, sendo apresentados 56 compostos, dos quais 6 foram compostos orgânicos e 50 compostos inorgânicos. Destes últimos alguns constam como poluentes listados entre os prioritários (Chapman e col., 1982).

Esses dois exemplos, demonstram as dificuldades em detectar e identificar todas as substâncias tóxicas presentes em efluentes de natureza química complexa e estabelecer padrões de emissão para cada uma delas. Mesmo supondo que esses padrões fossem estabelecidos, não seria possível estimar os efeitos que essas substâncias apresentam sobre a biota aquática isoladamente, pois existem evidências que a atividade biológica dessas substâncias relaciona-se com as interações entre os componentes da mistura (Walsh e col., 1980).

Assim, a única forma de verificar os efeitos que os efluentes causam aos organismos aquáticos é submetê-los aos testes de toxicidade desenvolvidos com organismos representativos das comunidades biológicas dos corpos receptores. Esses testes podem traduzir o resultado das ações das substâncias biodisponíveis sobre os organismos, sejam elas ações aditivas, antagônicas e sinérgicas (Rand, 1995).

3.3 - Mistura Complexa

Um efluente complexo é uma mistura de diversos componentes individuais, alguns dos quais representam um risco para a vida aquática e para o homem. Um efluente pode conter várias centenas de formulações químicas, algumas com pouca informação disponível sobre elas, e outras que nem sequer podem ser identificadas (Bergman, 1982).

A presença de compostos tóxicos numa mistura pode modificar seletivamente a composição da comunidade biológica que a degradaria, alterando as atividades da biodegradação. É freqüente a adição de agentes biocidas em misturas de compostos químicos para protegê-los da degradação biológica e aumentar a durabilidade dos produtos, tornando-os mais persistentes quando liberados para o ambiente, quando numa situação normal poderiam ser mais facilmente degradáveis (Walsh e col., 1980).

Por outro lado, reações entre determinados compostos presentes numa mistura podem induzir a formação de produtos tóxicos. Problemas mais sérios podem ocorrer em misturas que contêm grupos funcionais reativos. Por exemplo, quando resíduos orgânicos industriais tóxicos se misturam numa elevatória da estação de tratamento de esgotos, cujo sistema de tratamento já recebe altas cargas de matéria orgânica dos domicílios. Ainda, é possível que ocorram interações entre os compostos contidos na mistura complexa de forma tal que formam-se compostos carcinogênicos e outras substâncias tóxicas. A formação de nitrosaminas a partir de nitritos e compostos orgânicos representa um problema sério em sistemas receptores de esgotos domésticos e águas residuárias (Bailey, 2000).

Outras interações podem ocorrer entre os componentes de misturas de modo a aumentar ou reduzir a taxa de biodegradação. Por exemplo o processo conhecido como co-metabolismo (degradação de

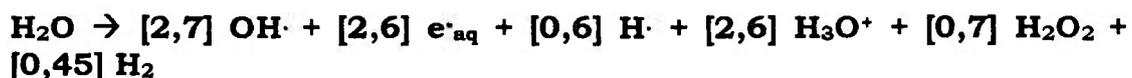
um composto resistente facilitada enquanto os microrganismos metabolizam outros compostos – ocorre entre vários hidrocarbonetos aromáticos polinucleados em presença de misturas de petróleo), e co-disponibilidade (o petróleo ou um hidrocarboneto agindo como solvente e mantendo outro hidrocarboneto na forma líquida, quando normalmente seria sólido em temperatura ambiente, aumentando a superfície e auxiliando o ataque microbiano) facilitam a biodegradação enquanto outros atuam no sentido contrário (Rand, 1995).

3.4 – Radiólise da Água e a Decomposição de Compostos Orgânicos por Radiação

Quando um determinado tipo de efluente é submetido a uma fonte de radiação ionizante sofre várias modificações induzidas pelas espécies químicas que se formam a partir da interação da radiação com a água e seus componentes. Essas espécies são altamente reativas e a partir delas desencadeia-se uma série de outras reações cujo entendimento torna-se fundamental para o desenvolvimento da aplicação da tecnologia das radiações para fins ambientais.

A ionização e excitação de moléculas de água pela radiação levam à formação muito rápida (10^{-14} a 10^{-9} segundos) de espécies intermediárias reativas redutoras (e^-_{aq} e $H\cdot$) e oxidantes ($OH\cdot$). Esses radicais interagem com os compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os produtos resultantes das reações dependerão dos compostos presentes na solução submetida à irradiação. A combinação dos radicais hidroxila leva à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Getoff, 1996).

A química das radiações é, atualmente, uma área da ciência bem estabelecida, que lida com as mudanças químicas e fisico-químicas produzidas a partir da absorção da energia pelo material submetido a uma determinada dose de radiação. A radiólise da água é inicialmente explicada pela reação que se segue:



O rendimento das espécies formadas a partir da absorção da energia pelas moléculas de água pode ser mensurado, sendo expresso como valor de G. O valor de G é definido como o número de moléculas formadas ou destruídas pela absorção de 100eV de energia.

A quantidade de energia transferida da radiação ionizante para a matéria é definida como dose absorvida. A unidade definida pelo Sistema Internacional de Unidades para dose absorvida é o Joule por quilograma ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dessa unidade surgiram o rad e o gray. Esta última é a unidade utilizada atualmente. A relação entre essas unidades é: **1 Gy = 1 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ = 100 rad.**

Assim, considerando a interação com água pura, 100 elétrons volts de energia absorvidas por uma camada de água dão origem a espécies redutoras ($\text{H}\cdot$), elétrons aquosos e espécies oxidantes, ($\text{OH}\cdot$), bem como a geração do peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , nas proporções indicadas pela reação apresentada acima.

Em um dos estudos que envolveram o balanço de massa e o processo por irradiação, utilizando o tricloroetileno marcado com o ^{14}C , 2/3 do carbono orgânico foram obtidos convertidos em dióxido de carbono e o remanescente transformado em compostos orgânicos não voláteis e ácidos orgânicos (Cooper e col, 1993).

A radiólise da água é uma fonte potencial de radicais OH. Entretanto, a formação simultânea de espécies redutoras pode limitar algumas das aplicações dessa técnica. Por exemplo para a recuperação de águas subterrâneas contaminadas por solventes orgânicos (Gehring e col., 1992).

Das espécies redutoras, os elétrons aquosos e os radicais hidrogênio são convertidos a O_2^- , que além de não contribuírem com a oxidação de compostos presentes em águas subterrâneas, promovem

a redução do nitrato formando o nitrito, que por sua vez também sequestram radicais OH, reduzindo a eficiência da técnica, além de serem muito tóxicos. Assim, Gehringer e col. (1992), sugerem o uso combinado de feixe de elétrons com o gás ozônio com o objetivo de eliminar o problema de formação do nitrito, aumentando consideravelmente o potencial de degradação, porque todas as espécies redutoras formadas agem promovendo a decomposição do ozônio em radicais OH.

Durante os primeiros estágios da radiólise da água, alguns dos radicais intermediários reagem em conjunto ou com os íons hidrogênio (H_3O^+) para formar H_2 , H_2O_2 e H. Quando esses processos se completam formam os radicais (e_{aq}^- , H, OH) ou produtos moleculares (H_2 , H_2O_2).

Os valores dos rendimentos de produtos moleculares e dos radicais formados pela radiólise, foram estabelecidos por estudos experimentais extensivos e são apresentados na Tabela 1, para elétrons com energias na faixa de 0,5 a 2,5 MeV. Os valores são dependentes do pH, quando em soluções fortemente ácidas ou básicas. Em soluções com pH extremamente baixos os elétrons aquosos reagem rapidamente com o íon hidrogênio formando átomos de hidrogênio (H_3O^+ ou H^+), (Woods, 1998).

Tabela 1 - Rendimento dos produtos moleculares e dos radicais formados (moléculas/100eV) em água irradiada

pH	e_{aq}^-	H	OH	H_2	H_2O_2
Vapor d'água					
-	3,0(a)	7,2	8,2	0,5	0
Água na forma líquida					
3 - 11	2,63	0,55	2,72	0,45	0,68
0,46	0	3,65	2,90	0,40	0,78

(a) elétrons livres (não hidratados)

A química das radiações tem estudado amplamente os mecanismos da radiólise bem como os mecanismos básicos envolvidos. Os átomos de hidrogênio e os radicais hidroxila tendem a reagir com os solutos orgânicos saturados pela abstração do hidrogênio (H ou OH[•]) ou halogênios (somente H), ou pela adição de compostos orgânicos saturados.

Woods (1988), além de apresentar a reatividade relativa de radicais primários com espécies inorgânicas e com grupos funcionais orgânicos, também discute as tendências preferenciais das espécies em reagir com os grupos dos compostos.

Duarte, (1999) apresentou as principais reações primárias que ocorrem a partir da radiólise da água. Fez uma comparação entre as constantes de degradação determinadas por ela com a de outros autores para diferentes compostos halogenados. Essa comparação foi muito interessante pois enquanto no trabalho dessa autora a degradação foi realizada em efluentes reais, as constantes obtidas pelos trabalhos usados na comparação foram realizadas em condições controladas para estudos. A autora apresentou, ainda, a eficiência da radiação para alguns dos principais compostos orgânicos halogenados e compostos aromáticos, efetivamente presentes nos efluentes industriais e domésticos que fizeram parte dos estudos.

3.5 - Acelerador de Elétrons

Um acelerador de partículas pode ser definido como um equipamento que aplica forças a partículas carregadas por meio de alguma combinação de campos elétricos e magnéticos, gerando íons de alta velocidade e alta energia cinética. Quando se estabelece um potencial de alta voltagem entre cátodo e ânodo, no vácuo, o cátodo emite feixe de elétrons, chamados raios catódicos ou feixes eletrônicos, seguindo o mesmo princípio do tubo de televisão, onde a diferença fundamental é que este último utiliza 25.000 volts de

energia, aproximadamente, enquanto o acelerador utiliza da ordem de bilhões de volts, Bly (1988).

O princípio básico de qualquer acelerador é o campo elétrico que atua nos elétrons como se fosse as partículas carregadas, dando a eles energia igual à diferença de voltagem através do tubo de aceleração. O campo elétrico vem diretamente dos eletrodos de alta voltagem, nos aceleradores DC, ou indiretamente, originando-se da alteração dos campos magnéticos, nos aceleradores de alta frequência e indução nos "Linacs" (aceleradores lineares). A principal diferença entre os tipos de aceleradores disponíveis está no método pelo qual o campo elétrico é gerado. Para níveis de energia elétrica acima de 5,0 MeV, o princípio de aceleração indireta é o mais prático (Zimek & Chmielewski, 1998).

A dinâmica do feixe de elétrons apresenta uma dependência entre o movimento das partículas e parâmetros do campo na estrutura de aceleração, criando forças de interação com o feixe em movimento. O produto da intensidade do feixe ou corrente elétrica formada por partículas carregadas em movimento no acelerador de elétrons, expressa em mA (mili ampere), pela energia do feixe, expressa em eV (elétron volt), corresponde à potência do feixe de elétrons. A potência média do feixe de elétrons está diretamente relacionada com o rendimento da taxa de dose de radiação, que deve ser mensurada pelo uso de sistemas dosimétricos adequados às várias faixas de doses. Na Figura 1 são apresentadas as principais estruturas para a aceleração do feixe de elétrons (RDI, s/d).

Importante desenvolvimento tem sido conseguido nos sistemas de aceleração das máquinas aceleradoras de elétrons (Salimov, 1998) assim como nos sistemas de irradiação, que levam o material para a área de exposição à radiação, de modo a se obter o melhor rendimento da energia aplicada e redução de custos no processo (Sampa e col, 1993 e Rela, 1999).

Curry e col. (1998) demonstraram os avanços da tecnologia na fabricação de aceleradores com o objetivo de reduzir as dimensões das máquinas e o custo do investimento. Dentre os modelos mais atuais incluem-se os aceleradores “NHVG” (“*nested high voltage generator*”), que substituiu o isolamento da alta voltagem normalmente feito com o gás SF₆ pelo isolamento sólido. Com isso houve um aprimoramento da eficiência da máquina que foi elevada para 83%, sendo que em alguns estágios a eficiência atingiu 94%. Outra nova geração de aceleradores considerados de voltagem ultra-alta é a dos aceleradores “Rhodotrons”, cuja potência é induzida (gerada) por microondas ou radiofrequência.

Em 1971 o Instituto de Física de Budker, na Rússia, iniciou o desenvolvimento e produção dos aceleradores chamados de “ELV” úteis tanto para aplicações industriais quanto para pesquisas. Essas máquinas cobrem uma faixa de energia entre 0,2 a 2,5 MeV, corrente até 40mA, atingindo a potência máxima de 400kW. Essa geração de aceleradores tem se destacado para as aplicações ambientais, sendo utilizados tanto para o tratamento de águas residuárias quanto para o tratamento de gases tóxicos. Estes últimos parecem ser uma das utilizações ambientais mais promissoras, com eficiência indiscutível.

Alguns exemplos de aplicações ambientais dos aceleradores de elétrons que foram citadas neste capítulo estão dentre aquelas sintetizadas na Tabela 2. Os exemplos incluem estudos desenvolvidos para as emissões de gases tóxicos.

Tabela 2 - Instalações que aplicam aceleradores do tipo "ELV" para fins ambientais (SALIMOV, 1998)

Local da Instalação	Energia (MeV)	Potência (kW)	Data da Instalação	Produção (m³/h)
Tratamento de Gases Tóxicos da queima de carvão para geração elétrica				
Varsóvia, Polônia	0,5 - 0,7	2 x 50	1989	20.000
Matsudo, Japão	0,3 - 0,95	15	1991	1.000
Kobe, Japão	0,5	15	1994	3.000
Taejeon, Coréia	0,8 - 1,2	40	1993	P & D
Novosibirsk, Rússia	0,5 - 0,7	50	1991	20.000
Slavyansk, Ucrânia	0,7 - 0,8	150	Em projeto	100.000
Tratamento de Águas Residuárias				
Voronezh, Rússia	0,5 - 0,7	50	1984	120
	0,7 - 1,2	50	1998	
Voronezh, Rússia	2,0	6 x 120	Em projeto	15.000
Taejeon, Coréia	0,8 - 1,2	40	1993	P & D
Angarsk, Rússia	1,0 - 1,5	50	1996	800
	0,8 - 2,5	80	1996	1.500
Petrodvorets, Rússia	2,5	2 x 80	Em projeto	5.000
	2,5	2 x 200		
Kirishi, Russia	2,5	5 x 150	Em projeto	3.300
Taegu, Coréia	0,7 - 1,0	40	1998	50

A distribuição da energia, que foi transferida pelo feixe de elétrons, ao longo da espessura dos produtos a serem tratados pelo acelerador pode ser otimizada pela escolha adequada da energia do feixe de elétrons, pela redução na espessura do produto ou propiciando a irradiação nas duas faces do produto. Em todas as

3.6 - Decomposição de Compostos Orgânicos por Radiação

Os estudos pioneiros de aplicações das radiações ionizantes para fins de tratamento de águas datam da década de 50, tendo sido realizados nos Estados Unidos da América. Naquela ocasião, as fontes gama de cobalto-60 eram mais utilizadas como irradiadores. As fontes foram aplicadas visando à desinfecção de águas provenientes do Rio Huron em Michigan e, também, de esgotos tratados biologicamente (Ridenour & Armbruster, 1956.). Lowe e col (1956) trabalharam com efluentes de uma estação de tratamento piloto e efluentes de laboratório de pesquisas e desenvolvimento de Oak Ridge. Assim, esses foram os primeiros trabalhos que determinaram as doses de radiação entre 2,0kGy e 10,0kGy para se obter uma redução significativa da contaminação biológica original. A eficiência da irradiação no controle de microrganismos é indiscutível e esse potencial tem sido aplicado em diversas áreas do conhecimento.

No período compreendido entre 1974 a 1980 o Instituto de Tecnologia de Massachusetts, com apoio do Fundo Nacional de Ciências e da HVC Inc desenvolveram pesquisas visando à desinfecção de lodos municipais com feixe de elétrons. Em novembro de 1977 a Agência de Controle Ambiental dos Estados Unidos, USEPA, direcionou as primeiras normas que prevêm o uso desse tipo de energia para a redução de bactérias, parasitas e vírus em águas e lodos, seja com uso de raios gama ou de feixe de elétrons (USEPA & MIT, 1980).

Tabela 3 – Redução de compostos orgânicos contaminantes de diferentes matrizes pela aplicação de 28,0kGy com acelerador de elétrons contido em sistema móvel.

Composto químico	Matriz contaminada	Concentração inicial	Percentual de Degradação
Fenóis	(1)	2.230,0 µg/L	99,10
	(2)	2.340,0 µg/L	> 84,10
Benzeno	(1)	6.200,0 µg/L	99,95
	(3)	2.000,0 µg/L	> 99,99
	(4)	30,0 µg/L	70,0
Tolueno	(1)	498,0 µg/L	> 99,9
Clorobenzeno	(3)	9.100,0 µg/L	> 99,99
	(4)	40,0 µg/L	> 99,99
Etilbenzeno	(1)	118,0 µg/L	> 99,9
m/p-Xileno	(1)	201,9 µg/L	> 99,9
o-Xileno	(1)	108,0 µg/L	> 99,9
Naftaleno	(1)	15.207,0 ng/L	> 99,87
Fluoreno	(1)	728,0 ng/L	> 97,25
Fenantreno	(1)	48,0 ng/L	> 79,17
Antraceno	(1)	138,0 ng/L	> 92,75
Pireno	(1)	56,0 ng/L	> 99,0
Benzo (a)-antraceno	(1)	12,0 ng/L	> 99,0
Fluoranteno	(1)	86,0 ng/L	> 88,37
BTEX	(2)	32,0 mg/L	99,90
Tricloroetileno (TCE)	(2)	42,0 µg/L	> 99,99
PCE	(2)	28,0 µg/L	> 99,99
	(4)	20,0 µg/L	> 99,99
Cloreto de Metileno	(2)	963,0 µg/L	> 99,99
Clorofórmio	(2)	2.806,0 µg/L	99,90
	(3)	140,0 µg/L	> 92,90
	(4)	1.876,0 µg/L	95,57
Dicloroetano (1,2)	(3)	930,0 µg/L	> 99,99
Tetracloroeto de carbono	(3)	5.000,0 µg/L	> 99,99
Halogenados adsorvíveis	(3)	9,0 mg/L	70,10

(1) – Efluentes do Processo de Refinaria, em Berlim

(2) – Água subterrânea, na área de Bitterfeld, Alemanha – Parque de Indústrias químicas (poço 1)

(3) – Água subterrânea, na área de Bitterfeld, Alemanha - (poço 2)

(4) - Chorume de aterro sanitário

Fonte: Nickelsen, 1998. (Planta Móvel)

O uso da radiação com feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas e em efluentes tem sido objeto de vários estudos. Dentre eles a degradação do fenol, mono-, di- e triclorofenóis, pentaclorofenol, benzaldeídos clorados, tricloroetano e percloroetano, hidroxibenzoato e ester etil-hidroxibenzoico, EDTA e antrazina (Cooper e col, 1993; Gehringer & Glaze, 1992; Matthews e col, 1993).

Do grupo dos fenóis, os clorofenóis, anisoles, as bifênicas e outros compostos aromáticos, que aparecem com frequência como poluentes das águas residuárias e em alguns casos mesmo em água potável, têm sido objeto de investigação, Matthews e col (1993) e Pikaev e col, (1997).

O fenol foi utilizado como um representante típico desse grupo de compostos para estudos de decomposição por radiação sob diferentes condições (Hashimoto e col, 1979; Getoff, 1996). Com isso foram demonstrados os fatores que mais interferem na eficiência do processo, como a dose de radiação, a concentração do soluto, a qualidade da água que apresenta a contaminação, o efeito do pH e da concentração de oxigênio dissolvido na água (Cooper e col, 1993 e USEPA, 1997).

Os avanços das pesquisas bem como o conhecimento da técnica têm permitido buscar maior eficiência e minimizar as limitações. Por exemplo, a reversão do efeito redutor do nitrato a nitrito em águas subterrâneas bem como a competição e perda dos radicais OH pelos elétrons aquosos e radicais H pode ser obtida pela aplicação combinada do feixe de elétrons e do gás ozônio, conforme já citado anteriormente.

Diversos contaminantes, cuja degradação foi estudada por Nickelsen e col (1998), são apresentados na Tabela 3. Esses dados foram obtidos com um acelerador portátil, instalado em um caminhão, utilizando a irradiação em fluxo. As aplicações consideraram contaminantes presentes em diversas matrizes (águas subterrâneas,

chorume de aterro sanitário, efluentes de refinaria), conforme a síntese da tabela. Foram obtidos percentuais de degradação importantes para solventes comumente encontrados em águas.

O tipo de máquina aceleradora utilizada no trabalho de Nickelsen e col, 1998, apresenta transformador de núcleo isolado ("ICT"), de 500kV e corrente variável de 0 a 40mA e potência de 20kW. A capacidade dessa máquina permite tratar um volume máximo de 150 L/min com até 20kGy. O fabricante desse equipamento foi a Vivirad High Voltage Inc.

Das centenas de trabalhos já desenvolvidos nessa área, apenas três avaliaram a tecnologia de aceleradores de elétrons do ponto de vista ecotoxicológico. Na primeira avaliação, feita pela USEPA (1995), foram incluídos estudos da toxicidade aguda com dois organismos-teste, microcrustáceo e peixe.

Num segundo trabalho, desenvolvido na Áustria, foi considerado o aspecto mutagenicidade e não toxicidade, aplicando teste de Ames, com a bactéria *S. typhimurium*, em águas subterrâneas contaminadas com tricloroetileno e percloroetileno. (Gehring & Glaze, 1992).

No trabalho desenvolvido com a participação da USEPA foi avaliada a técnica da irradiação com elétrons para a degradação de compostos orgânicos voláteis presentes em águas subterrâneas, constatando uma alta eficiência da radiação na degradação desses compostos. Foi detectada, também, a presença de sub-produtos da radiólise que foram tóxicos a dois dos organismos testados. Os organismos utilizados para essa avaliação foram *Ceriodaphnia dubia* (CE50 entre 6,2 - 18%) e *Pimephales promelas* (CE50 entre 8,6 - 54%). Segundo a avaliação, esses resultados devem estar relacionados à presença do peróxido de hidrogênio como subproduto uma vez que nesse estudo foram determinadas concentrações superiores a 9,5 mg/L de H₂O₂.

O terceiro trabalho foi desenvolvido no Brasil, quando diversos tipos de efluentes industriais e domésticos foram submetidos à avaliação da toxicidade aguda e ao processamento por radiações. Nesse trabalho foram utilizados efluentes industriais, esgotos das estações Barueri e Suzano e água de produção, todos apresentavam alta toxicidade aguda ($CE_{50} < 10\%$, para diferentes testes). No geral pode ser observada que entre as duas estações a ETE Barueri necessitou de dose dez vezes inferior a ETE Suzano, para que os efluentes finais atingissem 99% de redução (Borrely e col., 2000).

Valores importantes de redução de toxicidade aguda foram obtidos para efluentes de indústria têxteis ($< 10kGy$) e forte mistura de efluentes originários de um complexo industrial (química-farmacêutica). Embora somente a fase preliminar dos estudos tivesse sido concluída com amostras de água de produção de petróleo (Petrobrás), a irradiação não foi eficiente para reduzir a toxicidade nessa matriz. (Borrely e col, 2000).

A eficiência do feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes provenientes da Região de Suzano, bem como do complexo industrial mencionado, foi demonstrada por Duarte, 1999; e por DUARTE e col (2000), num amplo trabalho com efluentes complexos que também levou em consideração a combinação do tratamento biológico e das radiações. Desses trabalhos surgiu a avaliação da toxicidade presentes nos efluentes de Suzano e de outras ETES de São Paulo, bem como a avaliação eficiência da irradiação.

3.7 - Estudos que Envolvem a Toxicidade

Toxicidade é a resposta de um organismo a uma dose acumulada de determinada toxina, que é mantida acima de uma concentração limiar por um período de exposição suficientemente longo. A resposta incorpora a soma de todos os estresses a que o organismo é submetido, bem como a capacidade de compensação desse organismo (Nipper, 2000).

A ação das substâncias tóxicas nos organismos pode provocar efeitos letais e sub-letais, como a mudança na taxa de crescimento, na reprodução e no desenvolvimento; nas respostas farmacocinéticas, provocadas por alterações bioquímicas, fisiológicas e comportamentais. Essas respostas podem culminar em patologias e/ou formação de tumores. Tais efeitos devem ser expressos por parâmetros quantificáveis como a percentagem de inibição enzimática (Microtox), o número de organismos imóveis e/ou mortos (daphnia ou peixes), taxa de formação de tumores. Esses dados são importantes para a disposição segura de efluentes em complementação às análises físico-químicas. (Rand & Petrocelli, 1985).

O resultado de um teste de toxicidade aguda pode ser expresso pela CL50 (concentração letal mediana à 50% da população exposta), quando o efeito avaliado foi a mortalidade, ou pela CE50 (concentração efetiva mediana à 50% da população exposta), quando o efeito observado foi a imobilidade dos organismos expostos, CETESB (1997).

Quanto à seleção da espécie do organismo a ser testada para a avaliação de impacto do lançamento de efluentes em corpos hídricos, visando à proteção da vida aquática, recomenda-se obter resultados com um mínimo de três espécies representativas de distintos níveis tróficos. Posteriormente, o controle e monitoramento do efluente pode passar a ser realizado apenas com a espécie mais sensível.

Essa prática aumenta a probabilidade de detecção da presença de diferentes classes de substâncias tóxicas num efluente, uma vez que existem grupos de contaminantes mais tóxicos para determinados gêneros de organismos. Por exemplo, peixes são mais sensíveis ao cianeto do que a *Daphnia*, enquanto esta última é mais sensível a substâncias orgânicas (Bassoi e col, 1990).

Maltby & Calow (1989) mostraram que dos 18 grupos taxonômicos de invertebrados cujos dados de efeitos foram publicados dos cladóceros foram os organismos-teste mais utilizados. Isso se deve principalmente à importância que os invertebrados ocupam na cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos, alta sensibilidade que apresentam para a maioria das substâncias químicas e efluentes já testados. Conseqüentemente, esse teste foi padronizado por diversas agências internacionais e nacionais (USEPA, ISO, ABTN). Além disso, essas técnicas têm sido úteis para a regulamentação e para o controle de lançamento de efluentes.

Da necessidade de obtenção de resultados mais rápidos surgiram os testes "screening", que empregam as bactérias, na determinação da toxicidade aguda. Esses testes se desenvolveram com base na medida de parâmetros próprios do organismo-teste. No caso de sistemas microbianos, as respostas são resultantes da redução da atividade enzimática, da inibição do crescimento, da taxa de reprodução, etc. (Sanchez, 1989).

Embora a maioria dos testes utilizem organismos de níveis biológicos mais elevados, como crustáceos e peixes, nos quais a mortalidade é o ponto final monitorado com maior frequência, o emprego de sistemas microbianos consideram que a inibição das funções celulares das bactérias já pode ser um sinal dos efeitos a serem sentidos os níveis mais altos da organização biológica. Entretanto, é preciso ressaltar que o impacto dos xenobióticos é muito específico para espécies e grupos químicos específicos para se

substituir testes de toxicidade aguda convencionais com peixes e invertebrados para um simples teste bacteriológico.

Segundo Mount (1986), existe uma faixa bastante ampla de sensibilidade das várias espécies-teste à grande diversidade de compostos tóxicos e que deve ser cuidadosamente considerada para a previsão de impactos. Se por um lado diferentes autores encontraram sensibilidade similar entre espécies, outros dados mostram valores de CL50 com diferenças de 100 até 1000 vezes mais tóxicas para determinadas formulações, entre as espécies mais sensíveis e aquelas menos sensíveis.

3.8 - Teste de Toxicidade Aguda Realizados com as Bactérias Marinhas *Vibrio fischeri* - Sistema Microtox®

O teste realizado com o Sistema Analisador de Toxicidade Microtox® se baseia na quantificação das variações na emissão de luz, por unidade de tempo, das bactérias de origem marinha, *Vibrio fischeri* (anteriormente descrita como *Photobacterium phosphoreum*), Esta espécie tem sido bastante utilizada desde 1979, quando Bulich desenvolveu a técnica, e a Beckman Instruments Inc patenteou e comercializou o Sistema Microtox®, em 1982, hoje representado pela Azur Environment.

O aparelho, que consiste em um fotômetro de precisão, permite medir a luminescência emitida pela bactéria na presença e na ausência da substância tóxica, é acompanhado de culturas liofilizadas da bactéria, das cubetas especiais para a leitura, bem como dos reagentes necessários (hidratação, diluição).

Procede-se a execução do teste a partir de uma cultura liofilizada de bactérias, contendo 10^8 células por ampola, que é reidratada por ocasião da montagem do teste. Assim, suspensões

bacterianas contendo 10^6 células são adicionadas à solução diluente e, posteriormente à leitura da luz inicial, adicionam-se a cada cubeta as respectivas frações da amostra correspondente à uma série de diluições da amostra a ser ensaiada (Cetesb, 1987 e APHA, 1995)

A inibição de quaisquer das inúmeras enzimas envolvidas nesse processo irá causar uma diminuição na produção da luz emitida pelas bactérias. Nessas bactérias, a luciferase utiliza a flavina, um aldeído de cadeia longa, em sua forma reduzida, e oxigênio para a produção de luz. Bioquimicamente, a via da bioluminescência é uma parte da cadeia de transporte de elétrons. Assim, a emissão de luz é o resultado do processo total da célula, ou seja, é a expressão da resultante de uma série complexa de reações bioquímicas produtoras de energia, conforme demonstrado pelo Fluxograma 1.

As medidas da quantidade de luz emitida por essas suspensões bacterianas antes e após o contacto com a amostra, em intervalos de tempo padronizados, mostram claramente a redução da capacidade de produção da luz pela bactéria ao entrar em contacto com as substâncias tóxicas.

De acordo com os procedimentos estabelecidos no protocolo do teste básico do Sistema Microtox®, o maior valor de CE50 que ele permite obter é de 50% quando a amostra não necessita de ajuste osmótico ou 45,45% quando o ajuste osmótico é necessário. Isto ocorre quando a salinidade for inferior a 2 ‰ (Microbics, 1994).

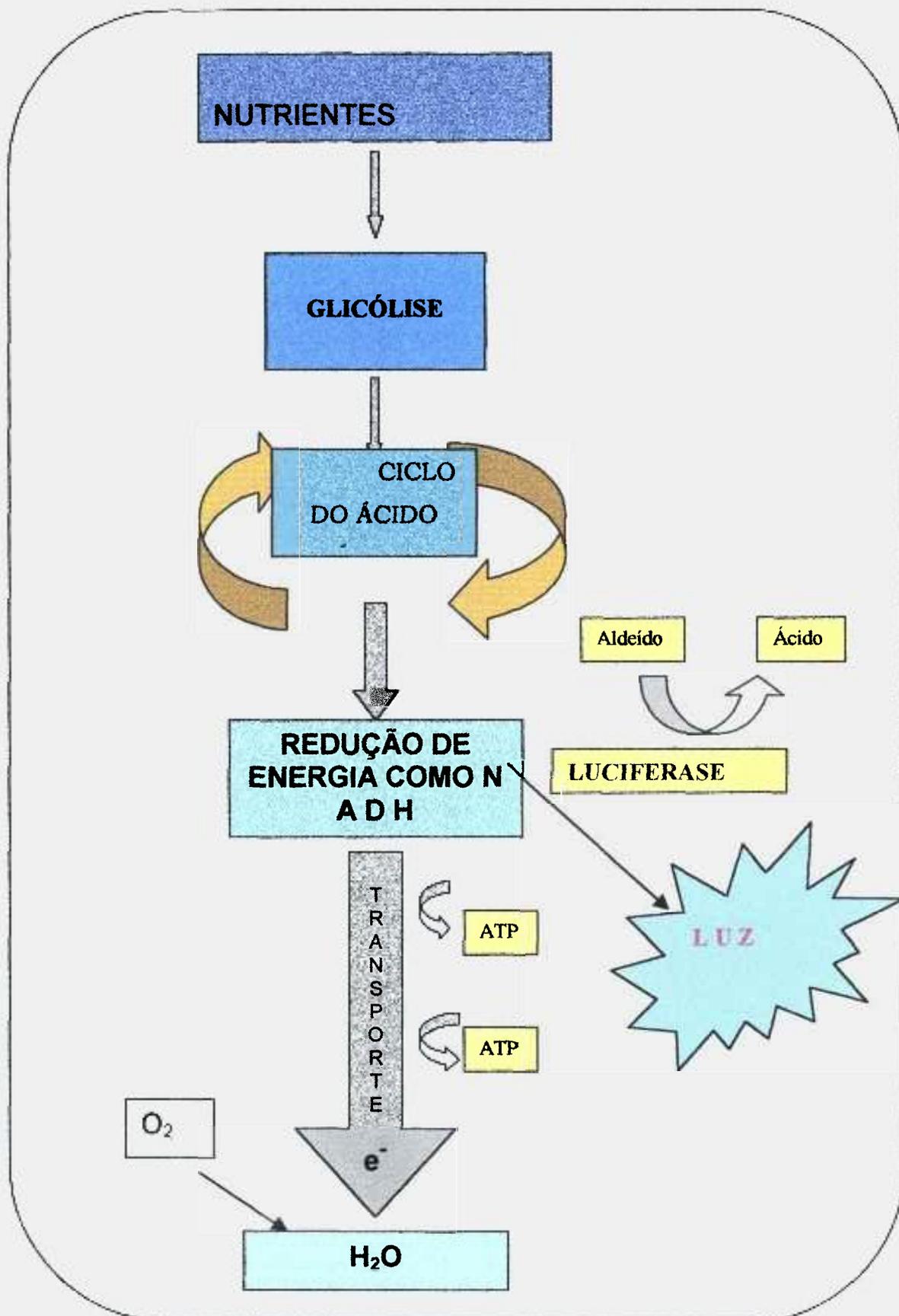
A resposta do teste é normalmente expressa pela CE50 que é calculada a partir da redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo-teste, após sua exposição ao agente tóxico, por um período de 15 minutos em condições padronizadas. A CE50 pode ser transformada em unidade tóxica, U.T., ou ainda pode ser expressa pelo valor do efeito gama (Γ). Esse valor é obtido pela razão entre o decréscimo na quantidade de luz emitida pelo organismo-teste e a quantidade de luz remanescente nesse período. A CE-50 é a

concentração da amostra que corresponde ao valor de gama igual a 1 (Cetesb, 1987).

Apesar das críticas pela utilização de um organismo marinho para testar amostras com procedência de outros ambientes, o teste prevê a correção da salinidade em cada concentração utilizada no teste. Outro ponto discutível é a sensibilidade do fotômetro quando a amostra apresentar cor ou turbidez. As análises com amostras coloridas são feitas normalmente, com o devido protocolo e, posteriormente, se faz a correção dos cálculos com uso de outro protocolo específico para a correção da cor (Microbics, 1994).

A aplicabilidade do teste Microtox® bem como o crescente uso desse ensaio têm sido demonstrados pelos levantamentos bibliográficos e pela sua inclusão na 19a. edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, de 1995. Além disso, boa correlação tem sido obtida por autores de compararam a sensibilidade entre organismos com a sensibilidade da bactéria *V. fischeri* (Sanchez e col., 1989; Rowlen, 1983; Jukta & Kwan, 1994).

A difícil tarefa de comparar diretamente resultados de avaliação de toxicidade entre as espécies tenta ser minimizada quando se trabalha com valores relativos. Para isso Bulich (1982) descreveu um método, mais tarde modificado por Coleman & Quereshi (1985), onde estabelecem faixas de toxicidade, conforme apresentado na Tabela 4. Outra possibilidade para comparar amostras avaliadas com o sistema Microtox® para amostras menos tóxicas foi estabelecida por Ribbo, (1985), e utiliza o valor de efeito gama, conforme apresentada na Tabela 5.



Fluxograma 1- produção de fotoluminescência a partir do transporte eletrônico da célula bacteriana de *Vibrio fischeri* (Bulich, 1995)

Tabela 4 - Sistema de classificação da toxicidade aguda segundo Bulich (1992)

GRAU DE TOXICIDADE	
EC-50 (% v/v)	Classificação
< 25	Muito tóxica
25 - 50	Moderadamente Tóxica
51 - 75	Tóxica
> 75	Levemente tóxica

Tabela 5 - Classificação de toxicidade adotada a partir dos valores do efeito gamma (Γ) - (Ribo, 1985)

Valor Gamma (Γ)	% Δ	Classe	Classificação	Número de amostras (%)
$\Gamma < 0$	$\Delta < 5$	0	N T ^(*)	28 (37%)
$0 < \Gamma < 0,05$	$\Delta < 5$	1	N T	17 (22%)
$0,05 < \Gamma < 0,10$	$5 < \Delta < 10$	2	N T	10 (13%)
$0,10 < \Gamma < 0,50$	$10 < \Delta < 34,9$	3	Baixa	17 (22%)
$0,50 < \Gamma < 1,00$	$35 < \Delta < 50$	4	Média	0 -
$1,00 < \Gamma < 10,00$	> 50	5	Alta	3 (4%)
$\Gamma > 10,0$	> 50	6	Alta	1 (1%)

(*) N T - não tóxica

3.9 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia similis* (Cladóccera, Crustácea)

A *Daphnia* é um microcrustáceo filtrador, que se alimenta de algas, bactérias e detritos orgânicos presentes na água. A filtração é essencialmente efetuada pelas patas torácicas, que agem como peneiras para selecionar as partículas presentes na água. Posteriormente, o alimento é transferido para a boca, triturado na mandíbula e levado ao intestino, tendo uma retenção no organismo de até 3 horas. O sistema enzimático é complexo, permitindo, portanto, a assimilação e a digestão da matéria orgânica sob diferentes formas (Cetesb, 1997).

O teste de toxicidade aguda com *D. similis* tem como princípio a exposição de animais jovens (6 - 24 horas) a diferentes concentrações da substância-teste, dentro de condições estabelecidas na padronização do teste. O efeito observado na maioria dos métodos, no final de um período de 24 ou 48 horas de exposição, é a imobilidade ou a letalidade dos organismos. A imobilidade é a condição na qual o organismo não pode se movimentar na água por ele mesmo, apesar de poder apresentar batimentos cardíacos (Cetesb, 1986).

Com os dados de imobilidade ou mortalidade dos organismos obtidos no teste, determina-se, estatisticamente, a CE50, após 24 ou 48 horas. Esse teste é padronizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, (ABNT NBR 12713, 1993). e tem sido amplamente utilizado pela CETESB, para o controle de efluentes líquidos industriais, controle da qualidade das águas superficiais e para a classificação e registro de novos produtos químicos.

Na França, os efluentes industriais são regularmente monitorados por meio de testes de toxicidade aguda com cladócceros. Esses dados são utilizados como base para impostos sobre despejos. Outros países utilizam procedimentos similares (Nipper, 2000)

3.10 – Teste de Toxicidade Aguda com *Poecilia reticulata* (piscetes)

Trata-se de um teste onde esses peixes são expostos a diferentes concentrações de amostras-teste e cujo efeito tóxico leva os organismos à perda de equilíbrio e a morte. Os peixes *P. reticulata* são organismos de ambientes dulcícolas, não nativos do Brasil. O teste é realizado em condições padronizadas de temperatura, sem alimentação, com controle dos parâmetros físico-químicos da água.

Neste caso o parâmetro avaliado é a mortalidade dos organismos-teste, reportada por concentração letal mediana (CL50), para exposições geralmente de 24 ou 96 horas.

3.11 – Estudos de toxicidade realizados com efluentes complexos

Estudos que se desenvolveram no Brasil, a partir da década de 1980, demonstraram o agravamento da qualidade das águas em função das emissões de efluentes industriais e de esgotos domésticos, na Região Metropolitana de São Paulo, Sanches (1989); Bertolotti e col (1990) e Soares & Mosimann (2000).

Gherardi-Goldstein (1993), fez avaliações da toxicidade dos principais despejos industriais que eram lançados na Estação Recuperadora de Águas, ERQ-Suzano, entre julho a novembro de 1981, com *D. similis*. Nesse estudo foram classificadas as principais indústrias que mais contribuíram com a carga tóxica, e foram determinadas altas concentrações de metais nos efluentes de duas indústrias metalúrgicas e no esgoto bruto da ETE Suzano.

De agosto de 1984 a dezembro de 1986 um amplo estudo de avaliação da toxicidade foi realizado pela Cetesb, na região do ABC e de Barueri, objetivando verificar os sistemas biológicos e/ou tipos de

teste que seriam mais indicados para esse fim. Nas amostras provenientes da região do ABC foi detectada toxicidade em 78,9% das 66 amostras de efluentes industriais e em 75% das 20 amostras de águas de corpos receptores. Das amostras procedentes da região de Barueri, a toxicidade foi detectada em 80% das amostras de efluentes industriais e em 50% das amostras de águas de corpos receptores (Sanchez e col, 1988).

Em 1987 a Cetesb avaliou a redução de toxicidade dos efluentes durante o tratamento na estação de tratamento de esgotos de Suzano, ETE Suzano, e calculou o impacto que esses efluentes poderiam causar ao corpo receptor, rio Tietê, uma vez que o efluente apresentou toxicidade aguda a *D. similis*, nas quatro campanhas amostradas (22,6 a 48%). Ainda durante a execução desse trabalho foi determinada a carga tóxica das principais indústrias contribuintes com os afluentes da ETE Suzano. Dos efluentes industriais que compunham 45% do volume tratado na ETE, foram selecionadas as indústrias que mais contribuíram com a toxicidade. Em termos de carga tóxica para a Estação duas empresas apresentaram valores muito críticos, a primeira uma tinturaria e a segunda uma indústria química-farmacêutica.

Com relação a tratamento e toxicidade em efluentes gerados pelos processos de produção industrial, vários trabalhos têm sido desenvolvidos de modo a avaliar a toxicidade bem como os processos de tratamento propostos.

Bohrer (1995) fez o biomonitoramento das Lagoas de Tratamento Terciários do Sistema de Tratamento dos Efluentes Líquidos Industriais da Companhia Petroquímica do Sul. A autora utilizou tanto a comunidade zooplantônica quanto os testes de toxicidade aguda com *Moina* e *Daphnia* e de fecundidade com *Ceriodaphnia*, concluindo que apesar do sistema não apresentar toxicidade aguda, foram observadas alterações morfológicas nos organismos submetidos aos testes.

Badaró-Pedroso (1999) estudou a toxicidade da água de produção de petróleo da Petrobrás, em amostras brutas e tratadas, utilizando testes agudos com misidáceos e com a bactéria *V. fischeri* e testes crônicos de curta duração, fecundação e embrio-larval com ouriços. Um dos objetivos desse trabalho foi avaliar a eficiência do tratamento adotado pela Petrobrás na remoção da toxicidade do efluente, água de produção. O tratamento consiste em flotação e oxidação química com peróxido de hidrogênio. Damatto (1997) também estudou a influência do nível de tratamento empregado para o tratamento de efluentes na toxicidade (provenientes de refinaria de petróleo).

Outros trabalhos desenvolvidos no Brasil, que testam novas tecnologias para tratamento de efluentes, começam a avaliar o efeito do tratamento no parâmetro toxicidade. E a realidade da situação dos efluentes complexos apontam sempre para a combinação de tratamentos. Nesse sentido, a Cetesb e a Filsan testaram a aplicação do ozônio como um pós tratamento para esgotos domésticos tratados num reator de lodo anaeróbico de fluxo ascendente. De acordo com Araújo e col. (1991) a ozonização também promoveu redução importante na toxicidade aguda, além da obtenção de melhoria geral do efluente.

Slaterry (1984) conseguiu demonstrar que quando a toxicidade aguda do afluente de sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados estiver menor que 10%, ($CE_{50} < 10\%$), os organismos responsáveis pela biodegradação se tornam completamente inativos. O valor desse parâmetro pode ser precioso para estimar as taxas iniciais de liberação do afluente tóxico ao sistema de tratamento, se for determinada uma relação similar entre a inibição da bioluminescência pelo sistema Microtox e a atividade microbiana dos organismos presentes no lodo ativado.

Bailey e col. (2.000) avaliaram a toxicidade aguda e crônica em efluentes de dezoito estações de tratamento de esgotos de Sidney,

Austrália, utilizando a alga *Selenastrum capricornutum* e a *Ceriodaphnia dubia*. A presença de toxicidade aguda ou crônica foi detectada em quinze das dezoito estações amostradas para a *Ceriodaphnia* enquanto que desse conjunto somente efluentes de duas estações apresentaram toxicidade para as algas, avaliada pela redução no número de células.

Outra área tem sido desenvolvida, para atender as necessidades da Ecotoxicologia, conhecida como biomarcadores, que determina, rapidamente, e evidencia os efeitos negativos da presença de xenobióticos nos distintos ambientes. O desenvolvimento dos biomarcadores procede da necessidade principal em obter resultados mais rápidos, a níveis moleculares ou bioquímicos e cujo significado biológico dessas respostas possam estar claramente relacionados aos danos passíveis para os níveis superiores da organização biológica devido à exposição aos contaminantes (Bayni, 2000).

4.0 - METODOLOGIA

A metodologia de trabalho envolve o uso de sistemas irradiadores, especificamente os aceleradores de elétrons, para a irradiação de amostras de efluentes industriais e esgotos domésticos que se misturam na Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano, ETE Suzano, da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, SABESP.

O estudo compreendeu o período de março de 1997 a abril de 2.001, sendo que a primeira fase foi dedicada aos pontos mais críticos, efluente do UNA e efluente da Grade Média, enquanto na fase posterior foram tratadas amostras efluentes da Grade Média e o Efluente Final da Estação.

Os efluentes foram irradiados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, e a avaliação do processo das radiações para o tratamento de efluentes foi baseada nos resultados dos testes de toxicidade aguda dos efluentes tratados e não tratados. Parâmetros físico-químicos básicos tais como pH, DBO, DQO, COT, resíduos sólidos foram acompanhados durante o desenvolvimento do projeto. Outro estudo foi desenvolvido a partir dos efeitos da irradiação nos solventes orgânicos presentes nesses efluentes, com praticamente o mesmo universo amostral.

Foi acompanhada, ainda, a possível formação do peróxido de hidrogênio nas amostras de efluentes submetidos ao referido processo.

4.1 - Estação de Tratamento de Esgotos Suzano, ETE Suzano

A estação de tratamento de esgotos da SABESP, localizada no município de Suzano, opera através de sistemas de lodos ativados convencionais e em nível secundário. Essa estação foi projetada para receber esgotos domésticos e não domésticos dos municípios de Ferraz de Vasconcelos, Mogi das Cruzes, Suzano, Poá e Itaquaquecetuba, atendendo uma população estimada em 390.000 habitantes (670.000 pelo projeto), pois parte dos esgotos de Itaquaquecetuba vão para a planta de S. Miguel. (Comunicação pessoal, 2.000- Enga. Cherbakian).

Além desses efluentes, a estação recebe, esporadicamente, efluentes de fossas sépticas que são lançados na elevatória do esgoto bruto e outros efluentes industriais, que são armazenados num tanque de equalização e deste encaminhados à elevatória de recirculação.

Os efluentes industriais que são liberados para o ponto UNA representam os seguintes ramos de atividade: cerâmica, têxtil, metalúrgica, tratamento de peles, tinturaria e estamparia, corantes, produção de papel, farmacêutica e química-farmacêutica, entre outras. Entretanto as indústrias química-farmacêutica representam os principais volumes, seguida pelas indústrias têxteis.

A ETE Suzano está operando atualmente com cerca de 70% de sua capacidade instalada, sendo que dos despejos recebidos 15%, em média, são de origem industrial e o restante doméstica. Entretanto esses 15% de efluentes industriais correspondem a 60% da carga orgânica recebida na estação, aproximadamente (Comunicação pessoal, 2.000- Enga. Cherbakian).

A vazão média de entrada do afluyente na ETE é 650 L/seg, com um pico normal entre 12 e 18 horas podendo atingir uma vazão

máxima de 738 L/seg. A Figura 2 apresenta uma vista panorâmica da ETE Suzano que inclui decantadores primário e secundário; tanques de aeração; digestores primários e secundário (anaeróbios).

A Figura 2 mostra uma vista panorâmica da ETE Suzano, que possibilita ver as três fases básicas do processo de tratamento que ocorre na estação (lagoas de aeração, clarificação e estabilização do lodo).

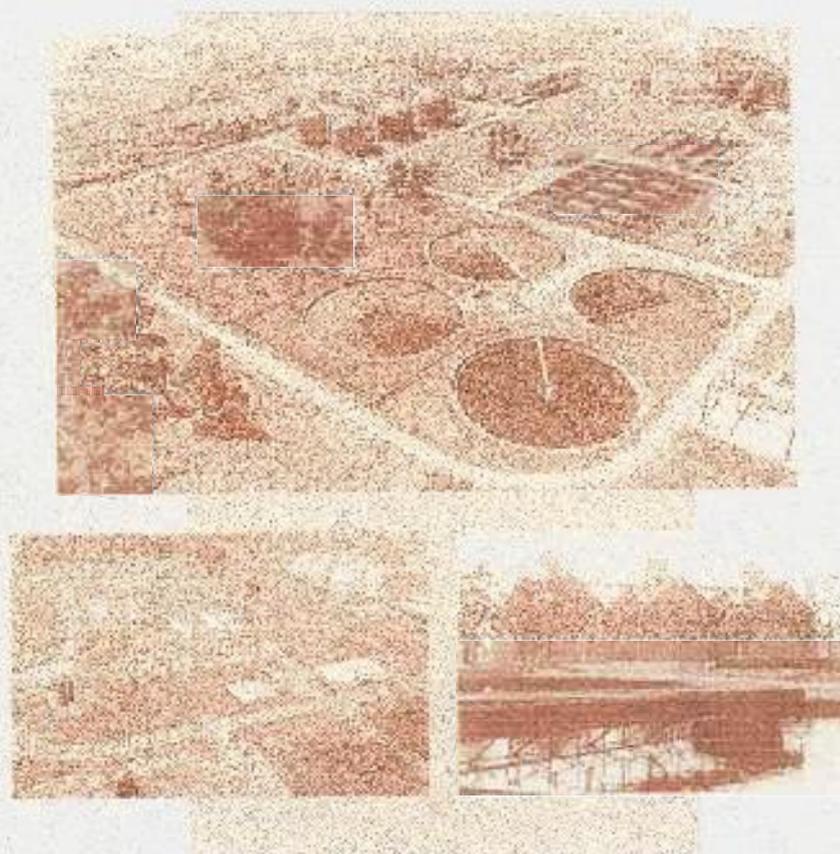


Figura 2 - Vista panorâmica da ETE Suzano, São Paulo, SP

A Figura 3 apresenta um desenho esquemático onde são mostrados os pontos que foram selecionados para o estudo: UNA, GM e EF, que representam os efluentes industriais (ainda fora da estação), seguido do efluente que passou pelas grades médias e do efluente final tratado no nível secundário, respectivamente.

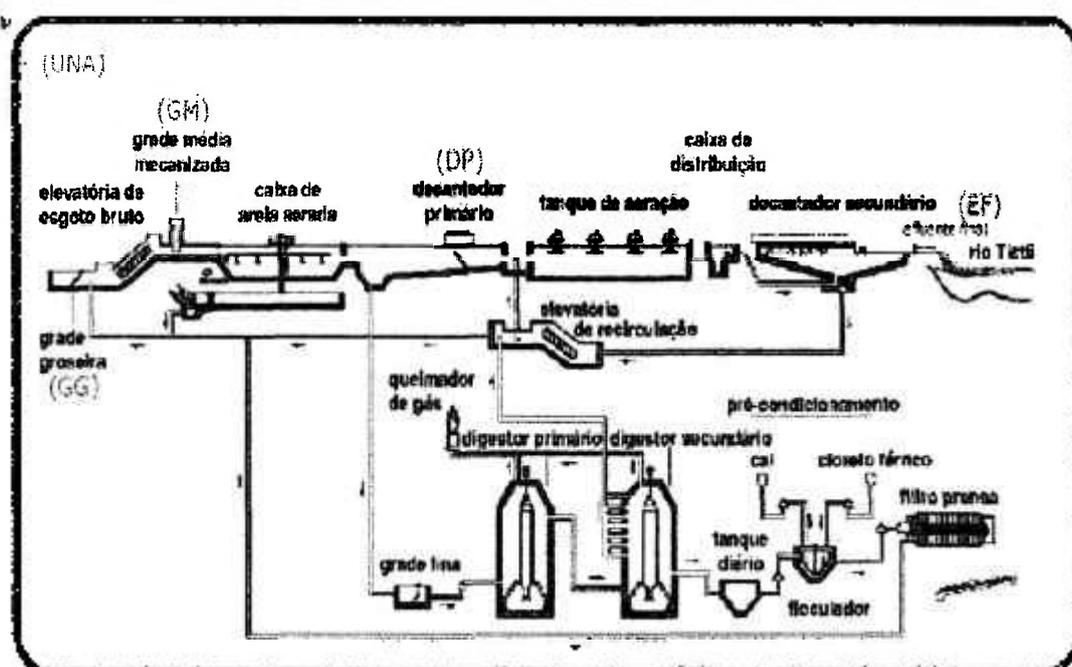


FIGURA 3 - Esquema de tratamento da ETE-Suzano com identificação dos pontos de coleta de amostras

4.2- Amostragem

O projeto envolveu três pontos de amostragem: UNA, efluente da grade média e efluente final da ETE Suzano, especificados na Tabela 6. Durante a execução do trabalho foram realizadas 27 amostragens, totalizando 41 amostras brutas, considerando os três pontos. Algumas amostras esporádicas e instantâneas foram analisadas numa fase preliminar à conclusão do plano de execução. A maioria das campanhas processou amostras compostas que representam a integração de quatro coletas por ponto, ao longo de 24 horas sendo coletada uma fração a cada seis horas. Em cinco campanhas de amostragens também foram analisadas amostras instantâneas. Somente três campanhas incluíram todos os pontos, além das amostras processadas por irradiação. As datas das coletas foram apresentadas nas respectivas tabelas (13,17 e 20).

A frequência das amostragens foi estabelecida durante a elaboração do projeto e as datas foram programadas a cada semestre, conforme as necessidades do projeto e a disponibilidade dos laboratórios envolvidos. Alguns períodos em que a estação apresentou problemas com a tratabilidade foram incluídas amostras adicionais, a pedido da Sabesp.

Amostra composta - Foram coletados dois litros de amostras, em cada um dos três pontos, com um intervalo de seis horas entre as quatro amostras de um dia, totalizando oito litros de amostra por ponto. Essas quatro frações foram amostradas às 2h, às 8h, às 14h e às 20 h. As amostras foram mantidas sob refrigeração (4°C) na Sabesp até completar a amostragem. As coletas foram realizadas de acordo com as recomendações do Guia de Coleta e Preservação de Amostras [Cetesb, 1988]. Os mesmos procedimentos foram adotados para os pontos UNA, GM e EFF, embora a maioria das campanhas não envolvera todos os pontos.

Todas as amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de borosilicato neutro, completamente preenchidos, evitando a presença de ar. O controle de pH, e as temperaturas do ar e da amostra foram realizados em cada uma das frações coletadas. Tanto a coleta quanto o transporte das amostras ficaram a cargo da SABESP.

Já nos laboratórios do IPEN as quatro frações foram misturadas equitativamente, totalizando 8 litros por ponto, compondo assim a amostra controle. Na sequência dos trabalhos esses controles foram separados, parte das amostras foi processada por irradiação, seguida da distribuição entre os Laboratórios de Físico-Química da SABESP, Laboratório de Caracterização de Compostos Orgânicos e de Ensaio Biológicos Ambientais do IPEN. O tempo transcorrido entre as coletas, a irradiação e o início dos testes foi inferior a 36 horas.

Com a finalidade de verificar a variação temporal da toxicidade que chega na estação, algumas amostras pontuais foram submetidas ao teste Microtox. Esse procedimento foi aplicado aos dois locais estudados com afluentes (UNA e GM). As amostras utilizadas para esse controle foram: 03-UNA (14/09/98), 11-GM (23/11/98), 16 GM (23/02/00), 17 GM.(26/04/01)].

Tabela 6 - Discriminação dos pontos de coleta de efluentes amostrados

Ponto de Coleta da Amostra	Características da Amostra	Número de Amostras
U N A – 3km antes de atingir a ETE (UNA)	Predominantemente Industrial, com coloração forte e variável	11
Efluente da Grade Média (GM)	Mistura de efluente industrial e doméstico, com predominância deste último e muitos resíduos sólidos.	17
Efluente Final (EFF)	Efluente tratado com coloração variável, apresentando boa redução de resíduos sólidos.Lançamento no Rio Tietê.	13

4.3- Irradiações

As irradiações foram aplicadas com o irradiador disponível no Centro de Tecnologia das Radiações, CTR/IPEN. O equipamento utilizado foi o Acelerador Industrial de Elétrons modelo Dynamitron, com potência de 37,5kW, energia até 1,5MeV e corrente até 25mA.

Foram utilizados recipientes de vidro tipo Pyrex, que continham as amostras em volumes de 246 mililitros, respeitando uma espessura de 4,0mm de modo a garantir a distribuição da energia recebida pelas amostras por toda a camada de efluente submetido ao processo. As amostras foram expostas ao feixe de elétrons protegidas com filme de teflon, sendo transportadas até a área de irradiação por uma bandeja móvel, cuja velocidade foi ajustada em 6,72 m/min.

As Figuras 4a e 4b mostram as amostras sendo conduzidas ao sistema de varredura do acelerador, ("scanner"), que libera o feixe de elétrons para a área de exposição. O procedimento mostrado pela Figura 3a (bandeja) foi utilizado desde o início das irradiações até a instalação de um sistema de esteiras que movimenta as amostras até o irradiador, automaticamente. Nesse segundo momento, as amostras foram irradiadas contidas nos mesmos recipientes e foram transportados à velocidade de 6,72 m/min, apoiadas em caixas de madeira. As Figuras 4a e 4b mostram os respectivos sistemas.

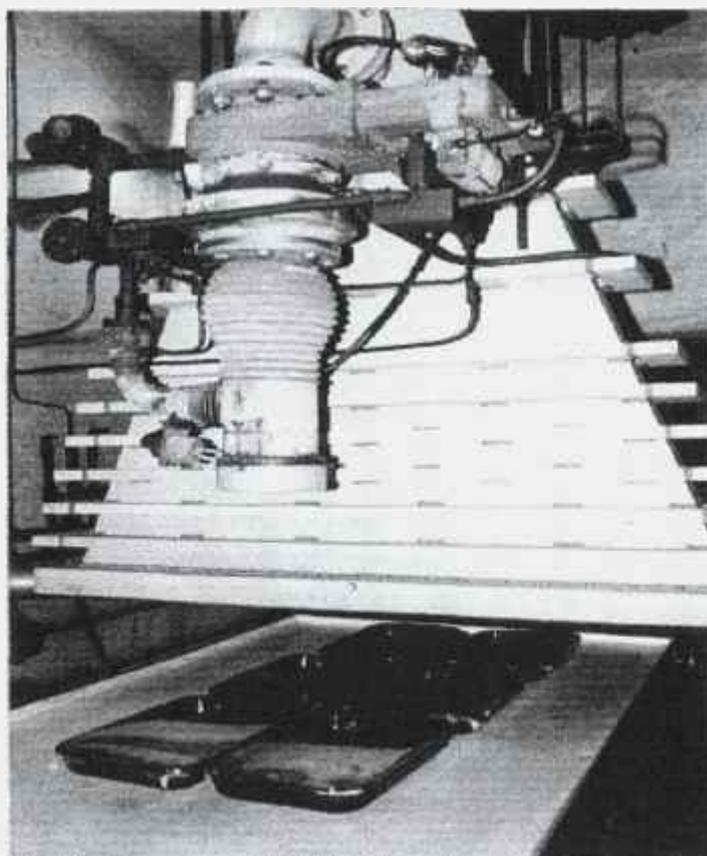


Figura 4a - Amostras sendo processadas no acelerador de elétrons (Sistema de varredura do feixe)

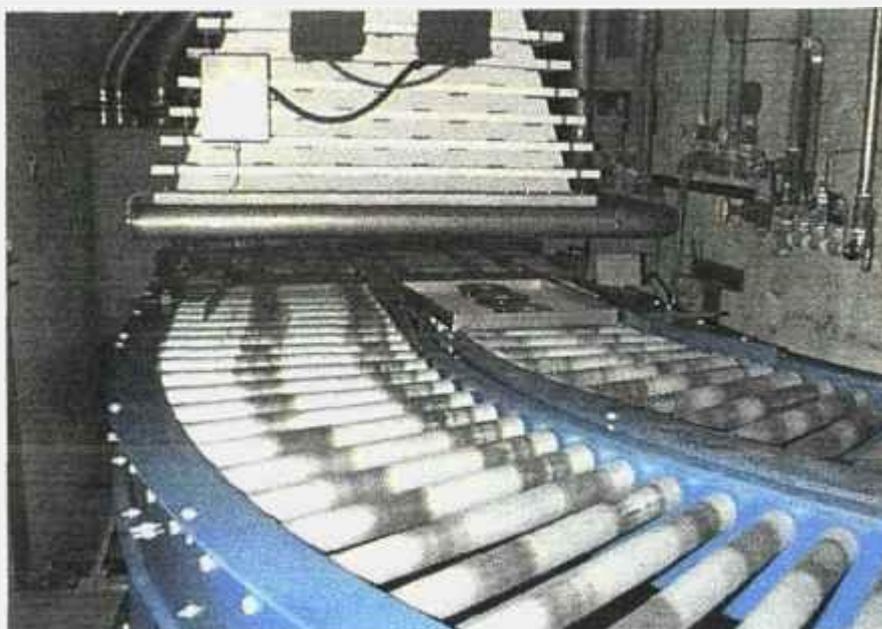


Figura 4b - Irradiação de água (esteira móvel - experimento com H_2O_2)

As doses nominais de irradiação foram selecionadas a partir da energia fixada em 1,4MeV, variação da corrente elétrica conforme as doses necessárias e a movimentação da amostra sob o feixe também com velocidade constante. As correntes elétricas definidas em função das doses de radiação são apresentadas na Tabela 7. A confirmação das doses desejadas se fez por meio de filmes dosimétricos.

Tabela 7 - Parâmetros do Acelerador Industrial de Elétrons selecionados para a irradiação

Corrente do feixe eletrônico (mA)	Dose de Radiação (kGy)	Taxa de Dose (kGy/s)
0,6	0,5	2,23
1,2	1,0	4,46
2,4	2,0	3,92
3,6	3,0	13,93
4,8	4,0	17,85
6,0	5,0	22,32
7,2	6,0	26,78
10,8	9,0	40,18

Espessura da camada de amostra = 4,0 mm

Energia dos elétrons = 1,4 MeV (HVD = 100,7 μ A)

Varredura do feixe de elétrons = 112cm (Scan = 94,1%)

Velocidade daesteira = 6,72 m/min

As doses de radiação mais aplicadas foram:

- UNA - 3kGy, 6 kGy, 9 kGy, 10 kGy, 20 kGy,50 kGy,100 kGy e 200 kGy (Tabela 10);
- GM - 2 kGy, 3 kGy, 4 kGy, 6 kGy, 9 kGy, 10 kGy,20 kGy e 50 kGy (Tabela 14); e
- EFF - 2 kGy, 5 kGy e 10 kGy (Tabela 17).

4.4 - Avaliação da Toxicidade Aguda

Os testes de toxicidade foram realizados pelo Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais do Centro de Tecnologia das Radiações. As metodologias e os organismos-teste utilizados nessa avaliação constam da Tabela 8.

Embora três testes tenham sido propostos para o desenvolvimento do trabalho, nem sempre os três sistemas biológicos foram empregados para todas as amostras. Assim, o teste Microtox®, foi o mais utilizado para todas as amostras controle bem como para aquelas que receberam todas as doses de radiação empregadas. A partir da indicação das doses mais adequadas para a redução da toxicidade de uma determinada amostra. O teste com *D. similis* foi utilizado para as amostras controle e para aquelas que receberam as doses mais indicadas para cada caso, de modo a confirmar a eficiência da irradiação. Já o terceiro tipo de teste, utilizando os peixes *Poecilia reticulata* foi aplicado somente para o efluente final da ETE Suzano, em sete campanhas. As datas de coleta em que esse teste foi aplicado foram: Ago/99, Out/99; Fev/00; Out/00, Abril/00, Jan/01 e Março/01.

Tabela 8 - Testes de toxicidade aguda a serem aplicados nos efluentes antes e após o tratamento por irradiação

Organismo -teste	Duração do ensaio	Medodologia	Observações
Bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i> (Sist. Microtox®)	15 minutos	a) Norma CETESB L5.227 (1987); b) Manual M500 Microtox® (1994).	O 1°. a ser aplicado em todas as amostras irradiadas ou não.
Microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	24 horas (48h, eventualmente)	a) ABNT - NBR 12713; (1993); b) Norma CETESB L5.018 (1986).	Usualmente o 2°. a ser aplicado para as doses mais indicadas
Peixe <i>Poecilia reticulata</i>	24 e 96 horas	CETESB. Bertoletti & Ferrari (1997)	Aplicado somente no efluente final da ETE

4.4.1 - Testes de toxicidade com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*

O teste com a bactéria *Vibrio fischeri* foi realizado com o sistema Microtox®, modelo M-500 da Microbics, utilizando-se o protocolo para o teste básico que consiste em rehidratar a bactéria e fazer a leitura da intensidade da luz inicial (sem contato com substância tóxica ou amostra). Em outro conjunto de cubetas foi preparada a série de diluições da amostra, com um mínimo de quatro concentrações decrescentes sendo que na primeira cubeta foi feito o ajuste osmótico a 2,0‰.

As concentrações das amostras empregadas na montagem dos testes foram: 45,45%, 22,725%, 11,36% e 5,68%. Para as amostras mais tóxicas procedeu-se uma diluição prévia, em balão volumétrico a 10% (v/v), com o devido ajuste osmótico e água destilada e tratada pelo Sistema Milli-Q. Nesses casos as concentrações testadas seguiam a partir de 5%, 2,5%, 1,25% e 0,675%. Posteriormente, foram adicionadas as frações de amostras a cada cubeta, precedidas da leitura de I_0 . Nas cubetas controle foram acrescentadas somente a

solução de diluição (reagente específico do sistema) e 10 µL da solução reagente (que contém a bactéria).

O fenol foi a principal substância referência utilizada para avaliar a técnica bem como validar os testes realizados com as amostras. Poucas vezes o sulfato de cobre e o dicromato de potássio foram utilizados.

Os cálculos estatísticos do valor de CE50 (%) foram feitos automaticamente pelo protocolo correspondente e com base no valor do efeito gama (quociente entre a luz perdida e a luz remanescente) e a concentração da amostra, isto é, a curva traçada determina o valor da CE-50 pela concentração da amostra onde o valor de gama (Γ) foi igual a um, CETESB (1987) e Microbics (1994).

Os dados são registrados e processados por um programa computacional (Versão 7.82 - Part No. 50H070), que também emite um relatório, cuja cópia foi apresentada no Anexo 1.

4.4.2 - Testes de toxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis*

A manutenção do cultivo da *Daphnia similis* no laboratório foi fundamental para garantir a qualidade e a quantidade de testes necessários para conduzir o trabalho. Neonatos, com idade entre 6 e 24 horas, foram expostos às substâncias de interesse bem como às amostras envolvidas no estudo.

A água de cultivo, procedente do Reservatório da Ponte Nova, Município de Salesópolis, São Paulo, também foi utilizada como a água de diluição para a realização dos testes, com uma frequência de coleta trimestral. A água de cultivo sofreu um ajuste de dureza (42 a 46 mg CaCO₃/L) e controle dos parâmetros físico-químicos rígido e semanal (pH, condutividade e OD, cujos métodos e equipamentos constam da Tabela 9). Posteriormente, a água foi mantida sob aeração

constante até o momento de sua utilização. O alimento utilizado para a manutenção das daphnias foi a alga *Selenastrum capricornutum* ($3,10 \times 10^6$ células por organismos, aproximadamente), complementado com ração de truta e leveduras.

O controle da sensibilidade dos organismos a serem utilizados nos testes, bem como a reprodutibilidade da técnica foram feitos com o dicromato de potássio como substância de referência. Realizaram-se testes semanais com esta substância em condições padronizadas pela Norma ABNT NBR 12713, 1993, bem como para todas as amostras de efluentes. O período da exposição (duração do teste) foi padronizado para 24 horas. Em alguns experimentos esse período foi prolongado para 48 horas.

Os testes com as amostras foram realizados sempre em duas etapas. Na primeira etapa, foram montados testes preliminares com as seguintes concentrações (% v/v - 16 horas no mínimo): 0,1%; 1,0%; 10% e 50% para UNA e GM. Para a amostra do efluente final (EFF), foram suprimidas as concentrações inferiores a 10% e incluídas 75% e 100%. Posteriormente à avaliação dos resultados, foram montados novos testes em concentrações mais próximas àquelas em que foram observados os efeitos tóxicos.

Para todos os testes de toxicidade com *D. similis* foram montados com um conjunto controle, isto é, 20 organismos foram expostos somente à água de cultivo, nas mesmas condições das amostra-testes. A validade dos testes é obtida quando o percentual de organismos imóveis no controle for inferior a 10%.

A partir dos resultados do segundo teste, isto é, do número de organismos imóveis por concentração de amostra, foram calculadas as concentrações medianas que causaram imobilidade a 50% dos organismos, assim como o respectivo intervalo de confiança.

A mesma água manutenção dos cultivos foi utilizada para a diluição das amostras. Da série de concentrações de amostras

testadas foram acompanhadas os valores de pH, OD e condutividade em duas concentrações (a intermediária e a mais concentrada), no início e no final do teste.

Durante os testes, os organismos foram mantidos no escuro, envoltos em plástico preto, mantidos a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, em incubadora de DBO. Os organismos não foram alimentados durante a exposição. Foram utilizadas quatro réplicas para cada concentração de amostra, que foi mantida em tubo de ensaio de borossilicato calibrado em 10mL.

O dicromato de potássio foi a substância referência aplicada para a avaliação desses testes, com exposição de 24 horas e quatro réplicas por concentração.

4.4.3- Testes de toxicidade com o peixe *Poecilia reticulata*

O teste com o peixe *P. reticulata* também foi precedido do cultivo do organismo-teste em laboratório. O cultivo desses peixes foi feito com água de rede desclorada, em tanque de 250 litros revestido com tinta epoxi branca. A água foi mantida sob aeração e controle de temperatura ($25 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$). O alimento utilizado para os peixes foi a ração comercial para Lebistes (marcas Alcon GUPPY® e Tetra Guppy Food multivitaminada.), acrescentado de *Daphnias* remanescentes dos cultivos.

Os peixes selecionados para os testes apresentavam idade estimada entre 10 e 14 meses, medindo $23,0\text{mm} \pm 3,0$. Foram utilizados organismos de ambos os sexos, sendo expostos seis organismos por concentração de amostra.

Os testes com peixes foram do tipo semi-estáticos (substituição de amostra após 48 h), realizados em bequer com volume total de amostra de 800mL, sem aeração, e com controle diário do oxigênio

dissolvido. As concentrações de amostra mais utilizadas para estes testes foram: 10%, 25%, 50%, 75% e 100%. As diluições utilizaram a mesma água do cultivo. Não ocorreu alimentação durante a exposição dos peixes.

Os testes foram realizados com iluminação ambiente e com temperatura controlada ($25 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$). Para isso foi utilizado um banho-maria termostático onde foram mantidos os bequers com os organismos em teste.

As soluções de amostras que utilizadas para a substituição durante a exposição dos peixes foram preparadas no momento da troca., inclusive as amostras irradiadas. Todas as amostras foram estocadas e mantidas a 4°C , em refrigerador, e foram preparadas somente por ocasião das trocas. Assim, a irradiação foi única, e um frasco de cada amostra bruta e irradiada foi reservado para a substituição.

Durante os testes as reações mais frequentes que puderam ser observadas nos peixes foram a perda do equilíbrio, a falta de movimentação, seguidas de morte do organismo.

O controle de parâmetros físico-químicos ocorreu durante os experimentos. Esses parâmetros foram: a dureza da água; pH em todas as amostras controle e irradiadas, oxigênio dissolvido nas soluções testadas e condutividade. Para o controle desses parâmetros foram selecionadas duas das concentrações empregadas nos testes (a intermediária e a de maior concentração, que no geral foi 100%).

O dicromato de potássio foi a substância referência aplicada também para a avaliação dos testes com peixes. Foram empregadas concentrações: entre 100mg/L e 333,33mg/L, aplicando um fator de 1,2 entre as concentrações que foram preparadas a partir de um padrão com 1000mg/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4.4.4 – Testes estatísticos e avaliação da eficiência do processo por irradiação

A análise estatística empregada para calcular os valores da CE50 dos testes Microtox foram realizadas com a Versão 7.82 do programa desenvolvido pela Microbics Corp., a partir dos valores do efeito gama em função das concentrações de amostra testadas.

O mesmo tipo de análise estatística foi empregada para os cálculos de CE50 e CL50 dos testes com os daphnídeos e com os peixes. A partir do número de organismos que morreram durante a exposição em função das concentrações testadas. O método estatístico Trimmed Spearman Karber., com correção de Abott, foi aplicado para calcular tanto os valores de CE50 para ambos os testes bem como os intervalos de confiança (Hamilton, 1977).

A avaliação da eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda foi feita pela transformação dos valores de CE50 ou CL50 em Unidades tóxicas, de modo a tratar valores diretamente proporcionais. Essa transformação foi obtida pela razão $100 / CE-50$.

Dos valores de Uts obtidos para as amostras não irradiada (controle) e as irradiadas foram calculados os respectivos percentuais de redução entre a amostra bruta e a amostra irradiada para cada uma das doses aplicadas.

O cálculo das cargas tóxicas que chegam à estação, bem como a liberada por ela podem ser calculadas com os valores de UT multiplicadas pela vazão média do efluente.

Para cada um dos três pontos amostrados foi selecionada a dose de radiação mais eficiente para a redução da toxicidade aguda. Os valores da toxicidade aguda e seu respectivo controle para cada teste aplicado foram submetidos a um teste de hipóteses do tipo pareado, a fim de verificar se havia diferença estatisticamente significativa entre as amostras que receberam o tratamento por

radiação. Os conjuntos que passavam pela prova de normalidade seguiam enquanto outros passavam pelo teste de Wilcoxon. Essa análise foi aplicada com a Versão 1.0 do programa computacional Sigma-Stat (Jandel Corp, 1993).

4.5 - Manipulações das amostras

Na tentativa de associar a toxicidade determinada com os contaminantes das amostras e da fração na qual a irradiação mais atuou, um experimento incluiu parte das manipulações aplicadas nos "T I E".

A toxicidade da amostra UNA 08 (26/11/98) foi avaliada com a amostra bruta e composta, passando posteriormente por coluna de octadecyl (C-18), precedida por filtração e centrifugação. A coluna foi previamente lavada e ativada com metanol. O efluente tratado pelos três procedimentos (filtração, centrifugação e eluição) foi submetido ao mesmo protocolo do teste de toxicidade com o sistema Microtox.

As diferenças da toxicidade encontradas após cada manipulação são associadas à presença de resíduos sólidos suspensos e dissolvidos (centrifugação e filtração) e à presença de compostos orgânicos não polares (eluição em coluna C-18 com metanol).

4.6 - Análise de carbono orgânico total dissolvido

A análise do carbono orgânico total dissolvido foi utilizada durante três experimentos conduzidos com o efluente final irradiado e não irradiado, segundo o método APHA, 1989. Essa análise necessitou de filtração prévia tendo em vista a presença de resíduos sólidos interferentes na análise. A interferência foi maior após a irradiação

das amostras, em função da alteração induzida nos sistemas coloidais.

As amostras foram filtradas duas vezes. Primeiramente filtrada em papel de filtro e posteriormente em sistema de vácuo com filtro Millipore (0,45 μ m), sendo então analisadas pelo Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC 5000A – Shimadzu).

Uma síntese dos equipamentos e metodologias utilizados no trabalho é apresentada na Tabela 9.

4.7 – Análise de Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Tendo em vista que o H₂O₂ é formado durante a irradiação da água e que essa molécula é um oxidante forte, alguns experimentos incluíram a determinação dessa molécula em amostras de água natural (do cultivo de Daphnia), em água tratada pelo sistema Milli-Q e, principalmente, em amostras do efluente final.

Para cada lote de água ou de efluente que incluiu o estudo do peróxido de hidrogênio foram coletadas alíquotas específicas das amostras irradiadas e não irradiadas e aquelas que não puderam ser analisadas imediatamente após a aplicação da irradiação foram congeladas em gelo seco e armazenadas (-20°C) em freezer até o momento da análise.

Esse estudo envolveu dois métodos analíticos: espectrofotometria a 435nm (reação ácido dipicolínico com vanadato de amônio) e amperometria com análise de fluxo contínuo, seguindo os métodos desenvolvidos Bachhausen & Hartkamp (1987) e Rocha (1997), respectivamente.

As análises do peróxido de hidrogênio por amperometria foram realizadas pelo Laboratório de Análises Instrumentais em Fluxo Contínuo, do Instituto de Química (IQUSP) e a confirmação da presença do peróxido foi realizada com a adição da enzima catalase.

5.0 - RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados de um trabalho experimental que visou à aplicação da tecnologia com feixe de elétrons para o tratamento de efluentes complexos sob uma abordagem toxicológica. Dessa forma, foram apresentados os dados de toxicidade aguda avaliados em três pontos que fazem parte de um sistema de tratamento de esgotos e que foram tratados por sub-itens deste capítulo. O estudo baseou-se nas respostas de dois organismos-teste, a bactéria marinha *Vibrio fischeri* e o microcrustáceo *Daphnia similis*, para os dois primeiros pontos estudados, UNA e GM. O efluente final já tratado na estação , EFF, incluiu o teste com o peixe *Poecilia reticulata*.

O teste Microtox® foi o mais utilizado para quaisquer um dos três pontos envolvidos no estudo, como teste preliminar (“screening”). Isso tendo em vista a sua praticidade, principalmente em função do tempo de exposição, 15 minutos, o que permitiu avaliar, além da toxicidade de uma determinada amostra, o efeito do tratamento recebido, bem como proceder à aplicação de doses de radiação mais elevadas, quando necessário, num mesmo dia. Entretanto, o protocolo do teste básico para o Sistema Microtox® apresentou certa dificuldade na obtenção de resultados comparáveis, quando a CE50 da amostra estava próxima a 50%, não sendo possível calcular o valor da CE50. Isto se deve ao procedimento do teste, no qual a amostra sofre uma diluição ao ser adicionada à cubeta de leitura.

Desse modo, foi necessário utilizar um outro parâmetro para as amostras cujos valores de CE50 foram acima de 45,45% (% , v/v, 15 min). Esse procedimento foi adotado para a maioria das amostras do efluente final bem como para aquelas cuja eficiência da irradiação trouxe os valores de CE50 para essa faixa. Assim, aproveitando-se os mesmos testes, foram apresentados os valores do efeito gama, que

representa a razão entre a luz perdida e a luz remanescente, na maior concentração utilizada para iniciar o teste.

O teste com dafnídeos foi aplicado de modo a confirmar os níveis de toxicidade detectados pelo teste Microtox® bem como para os cálculos dos percentuais de toxicidade obtidos com o processamento das amostras pela irradiação.

5.1 - Avaliação do ponto UNA

Foram realizadas 11 amostragens no ponto UNA, efluente da primeira elevatória dos esgotos, que flui em direção à estação de tratamento, compreendendo o período de setembro de 1998 a setembro de 1999. Os dados da toxicidade aguda, reportados como CE50 e unidades tóxicas (UTs) são apresentados na Tabela 10 e na Figura 5. Os valores de CE50 encontrados para as amostras controle, sem o processamento por irradiação, estiveram entre 0,71% e 10,27% para o teste Microtox®, portanto indicando alta toxicidade (Média e desvio), que foi confirmada pelos valores obtidos com os testes nos quais foram expostos os microcrustáceos *D. similis*, CE50 entre 0,40% e 17,99%.

Com o objetivo de verificar se ocorreu importante variação na carga tóxica que entra na estação no decorrer do dia, foi avaliada a toxicidade para cada uma das frações coletadas durante um período de 24 horas (às 8h, 14h, 20h e 2h), com o teste Microtox®, antes da realização da mistura que representa a amostra composta, no laboratório. A Figura 6 mostra os valores apresentados por essas quatro frações das amostras coletadas na terceira campanha (14/09/1998). Os valores de CE50 variaram de 1,02 a 2,36, todos extremamente tóxicos e a amostra composta apresentou CE50 para o teste básico de 1,03% para a bactéria *V. fischeri* e de 0,45% com *D. similis*, valor ainda mais crítico.

Tabela 10 - Efeito da irradiação na toxicidade aguda apresentada pelas amostras do Afluente da Elevatória de Esgotos (UNA), ETE

Nº. da Amostra e Data da Coleta	Dose de Radiação Aplicada (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i> (Sistema Microtox)		Teste com o Microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24 h)	U.T.
01 (UNA) 01/09/98	0,0	0,71	140,85	3,0	33,33
	3,0	0,68	147,06	-	-
	6,0	0,74	135,14	-	-
	9,0	1,14	87,72	3,19	31,34
02 (UNA) 03/09/98	0,0	1,15	86,96	17,99	5,56
	30,0	2,45	40,82	-	-
	50,0	2,63	38,02	48,94	2,04
	100,0	39,13	2,56	-	-
03 (UNA) 14/09/98	0,0	1,03	97,09	0,45	222,22
	10,0	1,49	67,11	-	-
	20,0	1,64	60,98	18,14	5,51
	50,0	5,84	17,12	-	-
04 (UNA) 22/09/98	0,0	3,42	29,24	4,89	20,45
	3,0	5,59	17,89	-	-
	30,0	23,07	4,33	9,28	10,77
05 (UNA) 23/09/98	0,0	0,80	125,0	-	-
	100,0	8,14	12,28	-	-
	200,0	42,22	2,36	-	-
06 (UNA) 23/09/98	0,0	3,84	26,04	1,60	62,50
	10,0	8,24	12,14	1,11	90,91
	20,0	21,36	4,68	-	-
07 (UNA)	0,0	10,27	9,73	-	-
	10,0	12,60	7,93	-	-
	20,0	17,12	5,84	-	-
08 (UNA) 16/11/98	0,0	3,81	26,25	2,36	42,37
	10,0	8,98	11,14	-	-
	20,0	19,76	5,06	-	-
	50,0	45,45	2,20	9,28	10,77
	100,0	45,45	2,20	N.T.	N.T.
	200,0	45,45	2,20	-	-
09 (UNA) 15/06/99	0,0	3,53	28,33	-	-
	20,0	12,08	8,28	-	-
	50,0	44,10	2,27	-	-
	100,0	45,45	2,20	-	-
10 (UNA) 15/06/99	0,0	2,20	49,50	0,40	250,0
	20,0	3,52	28,41	-	-
	50,0	21,20	4,72	-	-
	100,0	42,89	2,33	3,90	25,64
	200,0	45,45	2,20	1,59	62,89
11 (UNA) 01/08/99	0,0	1,94	51,55	4,42	22,62
	20,0	26,02	3,84	-	-
	50,0	45,45	2,20	19,88	5,03

N.T. - Ausência de toxicidade aguda

CE50 (% v/v, 15 min) = 45,45 ⇒ Limite de detecção do método

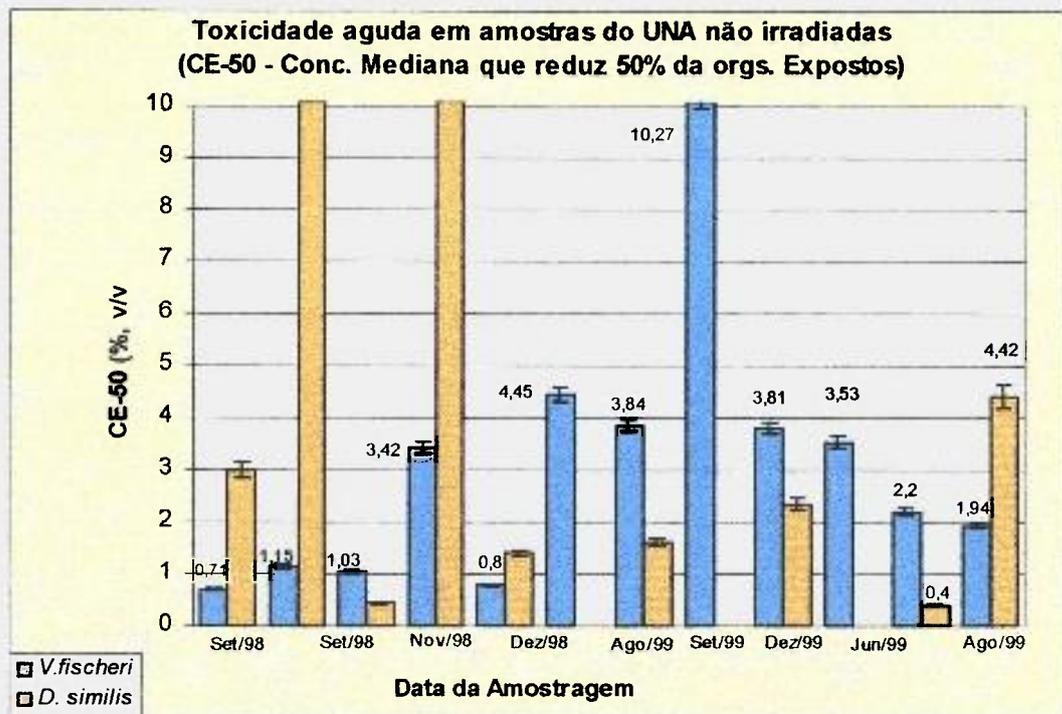


Figura 5 – Toxicidade aguda detectada em amostras do UNA antes do processamento por radiação (onze campanhas).

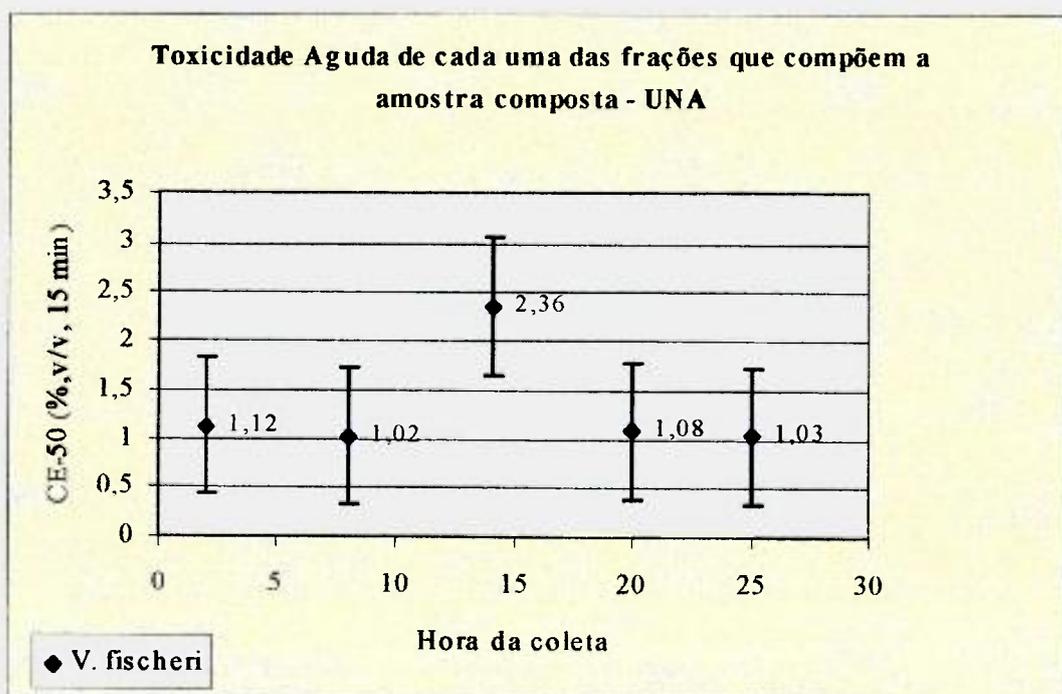


Figura 6 – Avaliação da toxicidade aguda das amostras instantâneas (coletadas às 2h, 8h, 14h, 20h) e da amostra composta (25).

Quanto à aplicação do feixe de elétrons, inicialmente foram testadas doses de radiação inferiores a 10,0kGy, verificando-se que não eram suficientes nessa situação, conforme dados da primeira amostragem (Tabela 10). Assim, foram aplicadas doses de radiação que variaram entre 3,0kGy e 200kGy, que resultaram em melhoria importante, na maioria dos ensaios, havendo alteração dos níveis de classificação para *V. fischeri* de muito tóxica para tóxica (dias 3,14 e 23/09/98), e para não tóxica (16/11/99). A amostra de número 08 apresentou uma remoção total da toxicidade aguda para ambos os testes e com dose de 100,0kGy. Na amostra 10 (15/06/99) observou-se uma redução de toxicidade crescente com o incremento das doses de radiação, para o teste Microtox®, entretanto para o teste com daphnias houve apenas uma ligeira redução da toxicidade aguda, mesmo com as doses de 100 e 200kGy, indicando a possível formação de subprodutos mais tóxicos para essa classe de organismos. Ainda, no experimento de 23/09/98, enquanto a aplicação de 10,0kGy apresentou efeito positivo para *V. fischeri*, efeito negativo pode ser observado para *D. similis*.

A Figura 7 mostra a redução gradativa das unidades tóxicas com o incremento das doses de radiação aplicadas para amostras do ponto UNA.

Os percentuais de redução das unidades tóxicas obtidos para o ponto UNA são mostrados na Figura 8, podendo traduzir a melhoria da qualidade do efluente pela redução da toxicidade aguda, induzida pela irradiação.

Os percentuais de redução das unidades tóxicas obtidos a partir de 50kGy variaram de 56% a 91,9%, em seis diferentes períodos, para o teste com a bactéria *V. fischeri*, sugerindo uma dependência entre as concentrações iniciais de contaminantes presentes e a eficiência da irradiação. Considerando o teste com *D. similis*, foram obtidos percentuais de redução entre 63% e 77,70% (Tabela 11).

Tabela 11 – Percentuais de redução da toxicidade aguda em amostras do UNA, induzidas pela irradiação com feixe de elétrons

Efluente UNA - 1ª. elevatória de efluentes industriais			
Amostra	Unidades Tóxicas Redução (%) <i>V.fischeri</i>	Unidades Tóxicas Redução (%) <i>D.similis</i>	Dose de radiação (kGy)
01	37,72	5,90	9,0
02	56,28 97,06	63,31 -	50,0 100,0
03	37,19 82,36 96,37	97,42 - -	20,0 50,0 100,0
04	85,19	47,33	30,0
05	90,17 98,12	- -	50,0 100,0
06	53,38 82,03	45,46 -	10,0 20,0
07	40,0	-	20,0
08	91,62 > 95,0	74,58 100	50,0 100,0
09	91,98	-	50,0
10	90,46 95,29 > 95,0	- 89,74 74,84	50,0 100,0 200,0
11	92,55 95,73	- 77,76	20,0 50,0
Média Desv.Padrão	85,51 13,50	77,26 14,19	50,0

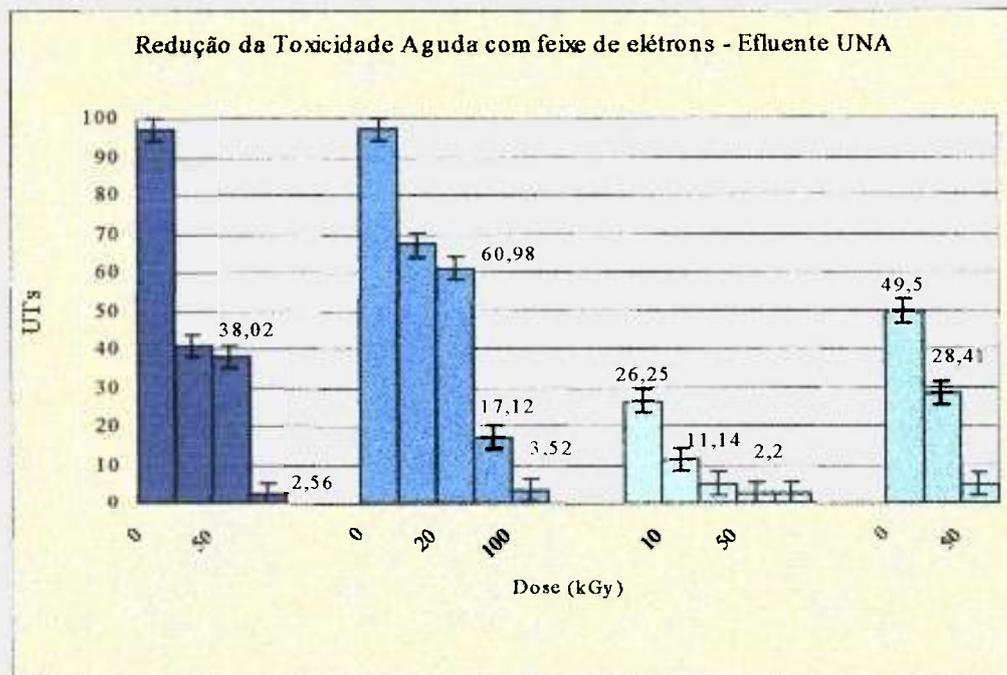


Figura 7 – Efeito de diferentes doses de radiação na redução de Unidades Tóxicas em 4 amostras provenientes das campanhas nos. 2, 3, 8 e 10 (teste Microtox®).

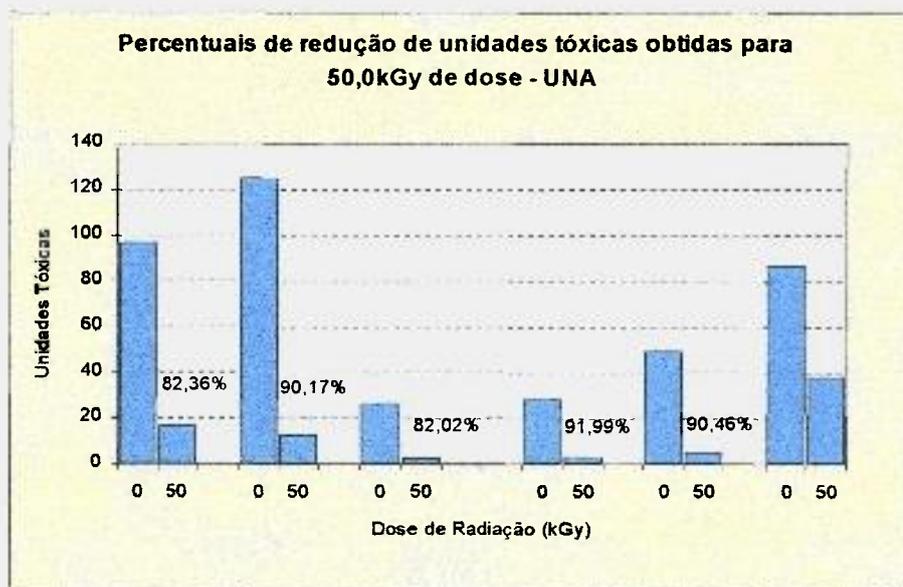


Figura 8 – Eficiência de 50,0kGy na redução da toxicidade aguda (teste Microtox)

A redução da toxicidade do efluente obtida deve estar associada à degradação dos contaminantes orgânicos de origem industrial nesses efluentes. Durante a maior parte do tempo envolvido na execução desse projeto, Duarte (1999) obteve reduções médias de 90%, aproximadamente, para a maioria dos compostos orgânicos presentes nesse mesmo conjunto de amostras que foi submetido à irradiação e também à avaliação toxicológica. Isso permitiu relacionar essa importante redução da toxicidade aguda avaliada neste trabalho, com a degradação dos principais compostos orgânicos presentes nos efluentes (tri e percloroetileno, metil-isobutil-cetona, benzeno, tolueno, xileno e fenol).

Embora os efluentes complexos, gerados por diferentes atividades industriais, representem contaminação orgânica e inorgânica, outra evidência que nos permite afirmar neste trabalho a relação toxicidade aguda com a contaminação por componentes orgânicos no efluente do UNA, bem como o efeito da irradiação na redução da toxicidade, foram os resultados obtidos em algumas etapas da manipulação conhecida como "TIE", preliminarmente realizada na amostra da campanha 08, com *V. fischeri*, cujos valores constam da Tabela 12. Os resultados mostraram que a centrifugação da amostra correspondeu a uma redução de 4,5 vezes a toxicidade original (78%), principalmente associada aos resíduos sólidos suspensos. A manipulação da amostra por meio da coluna C-18 resultou em redução de toxicidade superior a 90%, permitindo a alteração da classificação do efluente de muito tóxica para tóxica, supostamente associada à redução de orgânicos não polares.

Tabela 12 - Efeito de diferentes tratamentos na toxicidade aguda
(Microtox - amostra UNA 08 - 26/11/98)

Tratamento recebido	CE50 (%, v/v, 15min)	Efeito gama (Γ)	Observação
Controle	3,81 (3,34—4,34)*	-	-
Centrifugada	17,62 (16,06 - 19,32)*	-	Redução de 78,40% (em UTs)
C-18	> 45,45	1,043	Redução de 91,62 % (em UTs, aprox.)
10 kGy	8,98	-	Redução de 57 % (em UTs)
20 kGy	19,76	-	Redução de 80,7% (em UTs)
50 kGy	> 45,45	0,877	Redução superior a 90%
100 kGy	> 45,45	0,279	Redução superior a 95%
200 kGy	> 45,45	0,051	Redução total

(*) 95% de intervalo de confiança.

Tendo em vista que nesse ponto o benzeno foi o composto orgânico detectado em concentrações mais elevadas (35 ppm), durante a realização desse projeto (Duarte, 1999), cabe discutir dados obtidos com esse composto em particular.

Land & Hanrahan, (1998), estudaram a degradação do benzeno, via radiação, a partir da radiólise de soluções aquosas de benzeno (50,0µL), saturada de N₂O. Verificaram que da degradação surgiu uma multiplicidade de produtos que foram identificados como fenol, 2,3 bifenil, 4 fenilfenol e traços de 2,3 e 4 terfenil, dentre outros produtos ainda não identificados (por HPLC). Embora o benzeno seja destruído, alguns dos produtos formados durante o processo podem elevar a toxicidade total do sistema, durante o início do processo. Segundo esses autores, soluções com 11mM de benzeno

necessitariam de uma dose mínima de 50kGy para evitar que a toxicidade total fosse aumentada.

A formação de ácidos orgânicos como subprodutos da degradação dos compostos orgânicos também foi acompanhada por Duarte (1999), tendo sido detectados os ácidos ascórbico (600 mg/L), oxálico (300mg/L), tartárico (60 mg/L), e fórmico (60 mg/L), sendo que os dois primeiros apareceram em concentrações bem superiores que os demais. A formação dos ácidos orgânicos após a irradiação dos efluentes, estudada por outros autores, pode justificar a redução nos valores de pH.

Em outro exemplo, foram selecionados dados dos testes da campanha 8 (16/11/98, UNA 8 – vide Tab. 10). Com os valores de imobilidade das daphnias por concentração da amostra, e com os quais foram calculados os valores de CE50, foi construída a Figura 9, para tentar demonstrar o significado prático do resultado obtido com esse experimento. Assim, dados de imobilidade dos daphnídeos expostos a diferentes concentrações de amostras efluentes do UNA, irradiada e não irradiada, foram utilizados para a montagem da curva concentração-efeito. Observa-se que a concentração que corresponde à CE50 para a amostra não irradiada foi inferior a 10% (v/v, 24h), enquanto a CE50 da amostra irradiada foi calculada em 70%. O perfil das duas curvas demonstra, claramente, a diferença da toxicidade entre as duas amostras.

O controle dos parâmetros físico-químicos foi realizado durante todo o estudo e os valores médios obtidos para as amostras controle com seus respectivos desvios padrão são mostrados na Tabela 13, bem como os valores mínimos e máximos do período amostrado. A eficiência do tratamento biológico pode ser avaliada por meio da redução dos valores da carga orgânica, DBO, DQO, e dos resíduos sólidos. Observa-se que a medida que os efluentes passam através da estação os valores vão sendo reduzidos.

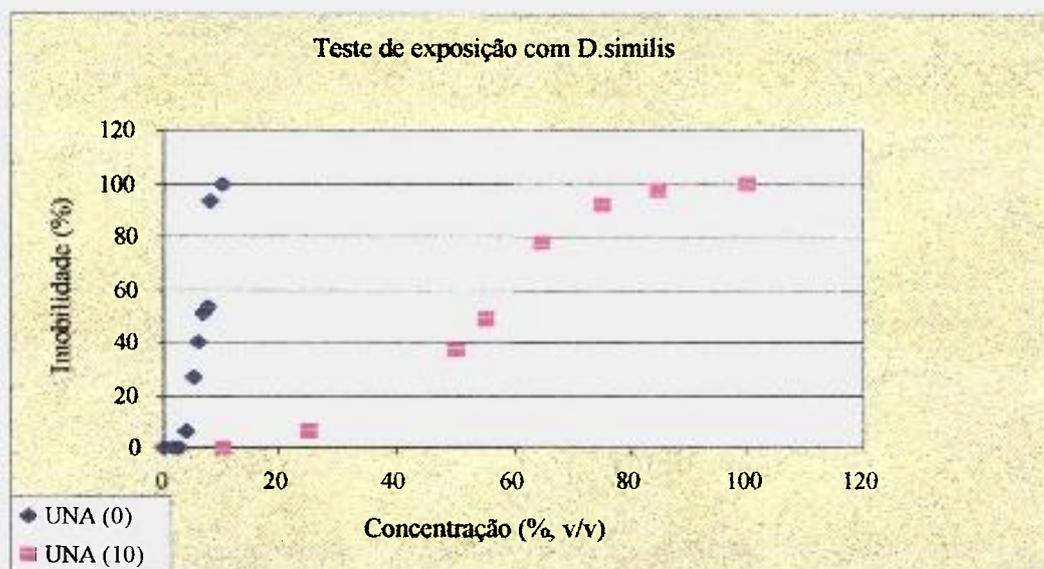


Figura 9 – Redução da toxicidade avaliada por imobilidade em função da concentração de efluente irradiado UNA (10) e não irradiado UNA (0), coletada em 6/11/98

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos e de toxicidade das amostras coletadas no ponto UNA, antes da irradiação

No. da Amostra e Data da Coleta	pH	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	Resíduos Sólidos (mg/L)	CE50 <i>V. fischeri</i> (%v/v, 15min)	CE50 <i>D. similis</i> (%v/v, 24h)
01 (UNA) 14/09/98	8,17	601,0	1.200,0	-	1,03	0,45
02 (UNA) 22/09/98	8,23	641,0	1.040,0	-	3,42	4,89
03 (UNA) 23/09/98	7,85	1.330,0	1.513,0	4.488,0	0,80	-
06 (UNA) 27/09/98	8,64	686,0	2.000,0	-	3,84	1,60
07 (UNA) 16/11/98	8,68	1.430,0	2.193,0	4.574,0	10,27	6,99
08 (UNA) 26/11/98	8,18	967,0	1.515,0	3.720,0	3,81	-
09 (UNA) 15/06/99	7,99	625,0	811,0	2.338,0	3,53	-
10 (UNA) 13/08/99	8,38	730,0	1.240,8	2.654,0	2,02	0,40
11 (UNA) 1º./09/99	7,38	637,20	1.058,00	2.638,0	1,94	4,42
Média e Desvio padrão	8,16 0,40	818,81 294,98	1361,30 422,28	3082,18 822,49	3,41 2,83	3,12 2,71

5.2 - Avaliação do ponto Grade Média - GM

As amostras procedentes do segundo ponto, efluente da grade média da estação Suzano (GM) são resultantes de 17 amostragens, que compreenderam o período de março de 1998 a abril de 2001. A grande maioria das amostras controle também foram muito tóxicas, com CE50 < 10%. Os valores de toxicidade expressos por CE50, constam da Tabela 14 e das Figuras 10a e 10b.

Com esse conjunto de dados, obtiveram-se valores de toxicidade aguda do controle variando entre 0,9% e 17,81% para *V. fischeri* e de 1,18 a 51,12% para a *Daphnia*. Este último valor foi uma exceção no conjunto, pois em dezessete amostragens a toxicidade original esteve classificada como muito tóxica ($0 < \text{CE50} < 25\%$) para *V. fischeri*. Observa-se que nesse local de amostragem os valores de CE50 encontrados estavam acima daqueles determinados para o ponto UNA, portanto as amostras coletadas na grade média eram menos tóxicas que as do UNA. Essa diferença era esperada e se justifica pelo fator de diluição que o efluente sofre na entrada da estação ao serem misturados com os esgotos domésticos das cidades atendidas pela ETE, enquanto no UNA há predominância de efluentes industriais.

A variação temporal da toxicidade que chegava na estação foi analisada em 12 amostras simples, coletadas a cada seis horas, e cuja mistura representou as amostras compostas nas datas 23/11/98, 23/02/2001 e em 26/04/2001. Os dados estão apresentados na Figura 11. Das quatro amostras coletadas em 23/11/98, os valores de CE-50 estiveram próximos (9,88%; 10,85%; 6,93% e 10,67%), todas muito tóxicas, sendo que a das 15 horas esteve relativamente mais tóxica que as demais. Já para as outras duas coletas, a fração correspondente às 20 horas tanto da amostra 16 quanto da 17, apresentou toxicidade no mínimo três vezes superior àquela das coletas matutinas (3,58%; 8,83% e 6,43%). As diferenças encontradas podem estar associadas ao fator diluição dos efluentes industriais com

Tabela 14 - Efeito da irradiação com feixe de elétrons na toxicidade aguda apresentada pela amostras do efluente da Grade Média, ETE Suzano.

Nº. da Amostra e Data da Coleta	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i> (Sistema Microtox)		Teste com o Microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24h)	U.T.
01 (GM) 10/03/98	0,0	1,42	7,5	-	-
	5,0	5,52	1,5	-	-
	10,0	3,59	1,5	-	-
	15,0	5,81	3	-	-
02 (GM) 19/03/98	0,0	17,81	1	51,12	1,96
	2,0	45,45	0	N. T.	N. T.
03 (GM) 16/04/98	0,0	5,39	5	-	-
	3,0	35,16	5	-	-
	6,0	43,88	5	-	-
04 (GM) 23/04/98	0,0	5,57	17,5	18,14	5,51
	2,0	19,96	5,0	25,67	3,90
	4,0	28,91	3,46	-	-
	6,0	45,45	2,20	-	-
05 (GM) 07/05/98	0,0	16,53	6,05	-	-
	2,0	30,42	3,29	-	-
	4,0	> 45,45	2,20	-	-
06 (GM) 20/05/98	0,0	15,84	6,31	-	-
	3,0	> 45,45	2,20	-	-
07 (GM) 03/06/98	0,0	7,81	12,80	5,55	18,02
	3,0	10,74	9,31	14,22	7,03
	9,0	17,89	5,29	-	-
08 (GM) 21/08/98	0,0	0,99	101,0	-	-
	20,0	0,44	227,27	-	-
	100,0	3,13	31,95	-	-
09 (GM) 23/09/98	0,0	15,06	6,64	4,78	20,92
	3,0	44,86	-	-	-
	9,0	> 45,45	2,20	68,76	1,45
10 (GM) 26/10/98	0,0	11,77	8,50	6,42	15,58
	10,0	> 45,45	2,20	70,05	1,43
11 (GM) 23/11/98	0,0	3,58	27,93	9,19	10,88
	10,0	3,97	25,19	-	-
	20,0	34,34	2,91	-	-
	50,0	> 45,45	2,20	28,76	3,48
12 (GM) 29/04/99	0,0	3,55	28,17	1,18	84,75
	5,0	10,97	9,12	-	-
	10,0	33,66	2,97	18,38	5,32
13 (GM) 15/06/99	0,0	10,23	9,78	15,81	6,33
	10,0	> 45,45	2,20	-	-
	20,0	> 45,45	2,20	48,19	2,03
14 (GM) 09/08/99	0,0	8,09	12,36	4,01	24,94
	10,0	32,80	3,05	-	-
	20,0	29,37	3,40	-	-
	50,0	21,91	4,56	27,29 (*)	3,66
15 (GM) 1º/09/99	0,0	5,58	17,92	1,51	66,23
	20,0	36,98	2,70	-	-
	50,0	38,95	3,45	5,42	18,45
16 (GM) 23/02/00	0,0	8,83	11,33	-	-
	20,0	> 45,45	2,20	-	-
17 (GM) 26/04/01	0,0	6,43	15,55	27,92	3,58
	20,0	> 45,45	2,20	N. tóx.	N. tóx.

N.T. - Ausência de toxicidade aguda; CE50 (% v/v, 15 min) = 45,45 ⇒ Limite de detecção do método para o teste básico

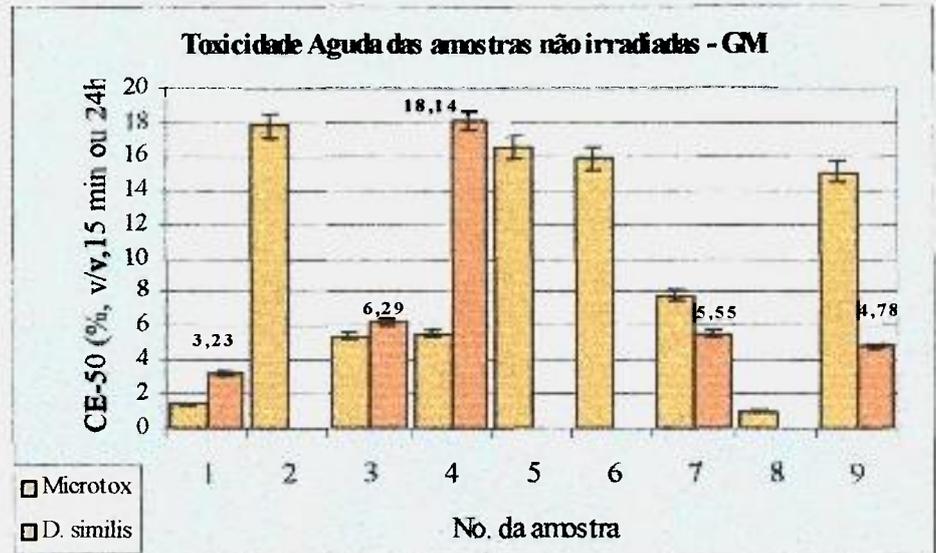


Figura 10a – Toxicidade aguda determinada para as amostras controle, nas primeiras nove campanhas de amostragem

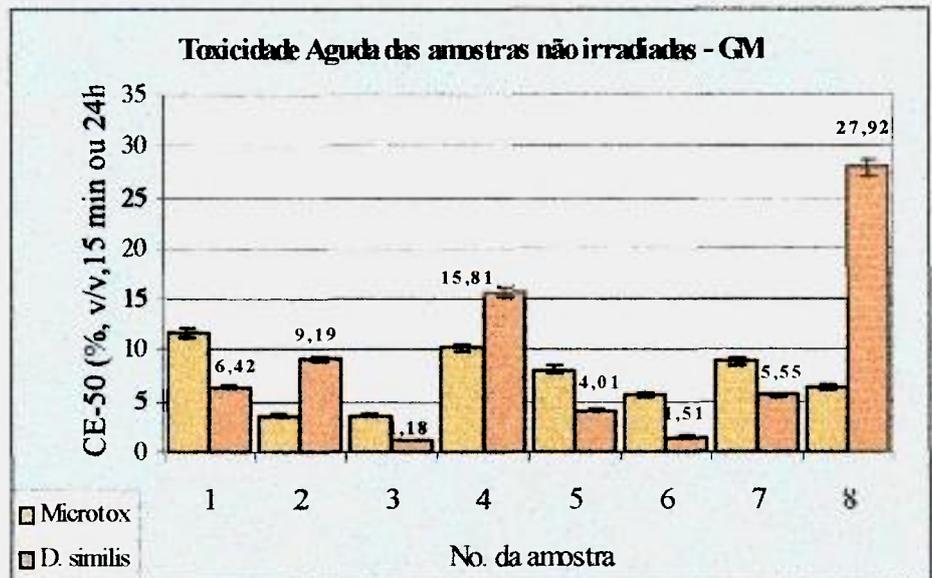


Figura 10b – Toxicidade aguda determinada para as amostras controle, nas últimas oito campanhas de amostragem

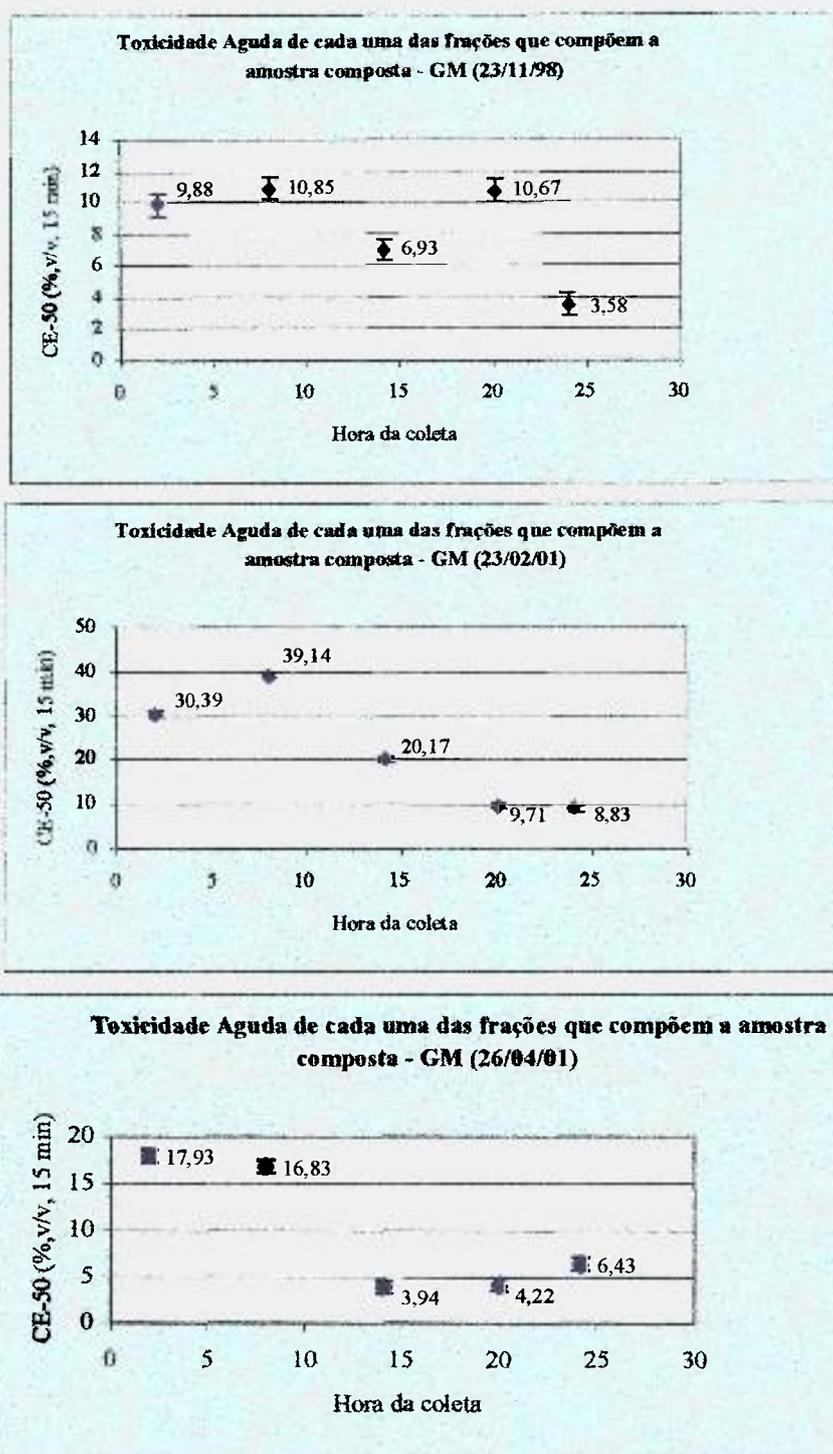


Figura 11 – Toxicidade aguda das quatro frações, coletadas às 2h, 10h, 14 h, 20h e 24h (amostra composta).

Os valores da CE50 obtidos para as amostras compostas, que estiveram abaixo dos valores encontrados para as respectivas frações, sugerem que quanto maior for a complexidade da mistura,

possivelmente, piores (mais drásticos – sinergismo) serão os efeitos biológicos.

A irradiação mostrou-se eficiente para esse conjunto de amostras, demandando doses de radiação entre 3,0kGy até 50,0kGy (Tabela 14) com eficiência que variou conforme a toxicidade original do efluente, e que é consequência da presença de uma mistura severa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos presentes não somente nos esgotos de origem doméstica, mas principalmente daqueles provenientes das atividades industriais da região, e que fizeram parte do conjunto amostrado.

A SABESP estima que os efluentes industriais que atingem a estação representem, aproximadamente, 70% de toda a carga orgânica tratada na estação, embora representem 15% do volume total dos afluentes da ETE (Comunicação verbal, 1999 Eng. H. Cherbakian).

Ao comparar os resultados encontrados para os efluentes da grade média, amostras números 1 e 2, nota-se que enquanto a primeira amostra demandou uma dose de radiação de 5,0kGy para reduzir as unidades tóxicas de 70,42 para 18,12, na segunda amostra, 2,0kGy foram suficientes para reduzir as UTs de 5,61 para 2,20. O principal benefício foi a redução praticamente total da toxicidade aguda com uma dose relativamente baixa (2,0kGy), no segundo caso. Contudo, é importante observar que nesse caso, (amostra GM 02 da Tabela 14), a toxicidade aguda original era menos crítica que a maioria das 17 obtidas nos controles amostrados de março de 1998 a abril de 2001.

Esses resultados sugerem um compromisso entre a qualidade da amostra e o incremento das doses de radiação na obtenção de níveis de detoxificação importantes. Em média foram obtidos percentuais de redução superiores a 77% e 82% para os *sistemas D. similis* e *V. fischeri*, respectivamente, conforme Tabela 15 e Figuras 12 e 13.

Uma amostra controle mais tóxica em relação ao conjunto foi a de 21/08/98 e para a qual a irradiação foi menos eficiente na redução da toxicidade para *V. fischeri* que as demais amostras desse conjunto. Nesse caso, a dose de 20,0kGy elevou o valor original da toxicidade para 0,44%. Nesse caso, foram testadas doses superiores, sendo que 100,0kGy promoveu uma redução de 68,38%, embora insuficiente tendo em vista que a CE50 continuou inferior a 5%, portanto muito tóxica.

Enquanto 2,0kGy reduziram a toxicidade para *D. similis* de 51,12% a não tóxica, em 19/03/98, outra amostra cuja CE50 estava abaixo de 1,0%, apresentou-se mais tóxica ao receber 20,0kGy de dose (21/08/98), provavelmente devido à formação de subprodutos mais tóxicos, que já não estiveram presentes com o incremento da dose para 100kGy.

A Tabela 16 apresenta todos os valores de parâmetros físico-químicos e a toxicidade avaliados para as amostras do afluente da grade média antes de serem submetidos ao processo por irradiação.

Enquanto 2,0kGy reduziram a toxicidade para *D. similis* de 51,12% a não tóxica, em 19/03/98, outra amostra cuja CE50 estava abaixo de 1,0%, apresentou-se mais tóxica ao receber 20,0kGy de dose (21/08/98), provavelmente devido à formação de subprodutos mais tóxicos, que já não estiveram presentes com o incremento da dose para 100kGy.

Tabela 15 – Percentuais de redução da toxicidade aguda em amostras da Grade Média, induzidas pela irradiação com feixe de elétrons

Efluente GM - elevatória de esgotos domésticos			
Campanha amostrada	Unidades Tóxicas Redução (%) <i>V.fischeri</i>	Unidades Tóxicas Redução (%) <i>D.similis</i>	Dose de radiação (kGy)
01	68,72	-	15,0
02	60,78	100	2,0
03	84,70	-	3,0
	87,71	-	6,0
04	80,72	29,22	2,0
	87,74		6,0
05	63,63	-	4,0
06	> 65,0%	-	3,0
07	27,26	60,99	3,0
	58,67	-	9,0
08	68,30(**)	-	100,0
09	> 66,87	93,07	9,0
10	74,12	90,82	10,0
11	89,58	-	20,0
	92,12	68,01	50,0
12	89,45	93,72	10,0
13	77,50	-	10,0
	> 80	67,93	20,0
14	72,49	-	20,0
	63,11	85,32	50,0
15	84,93	-	20,0
	80,74	72,14	50,0
16	80,58	-	20,0
17	85,85	100	20,0
Média	82,74%	77,0%	20,0

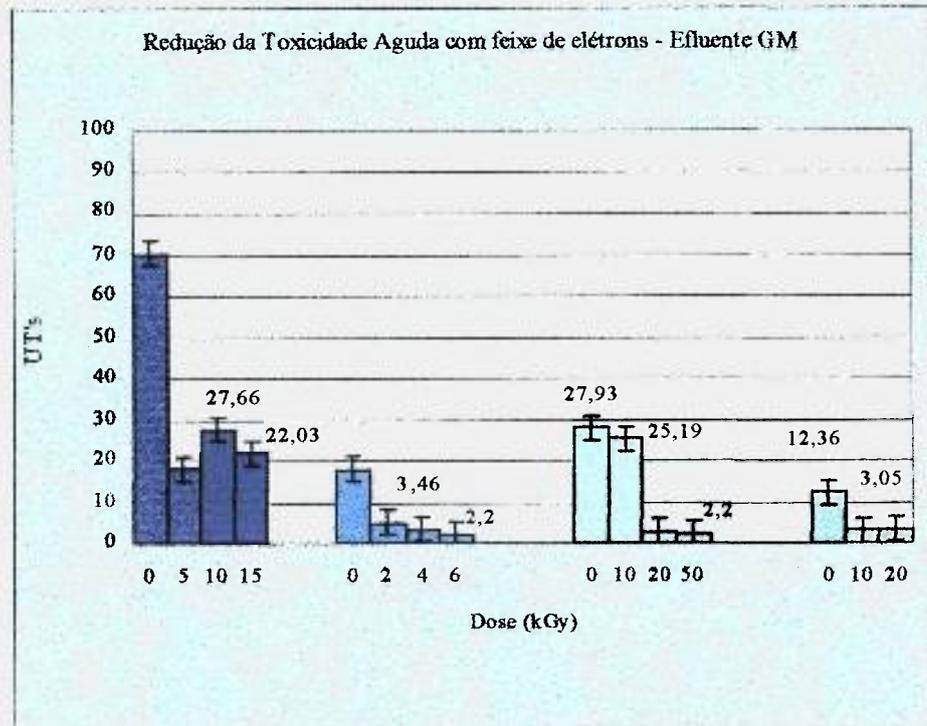


Figura 12 – Redução das Unidades Tóxicas (UTs) em função das doses de radiação

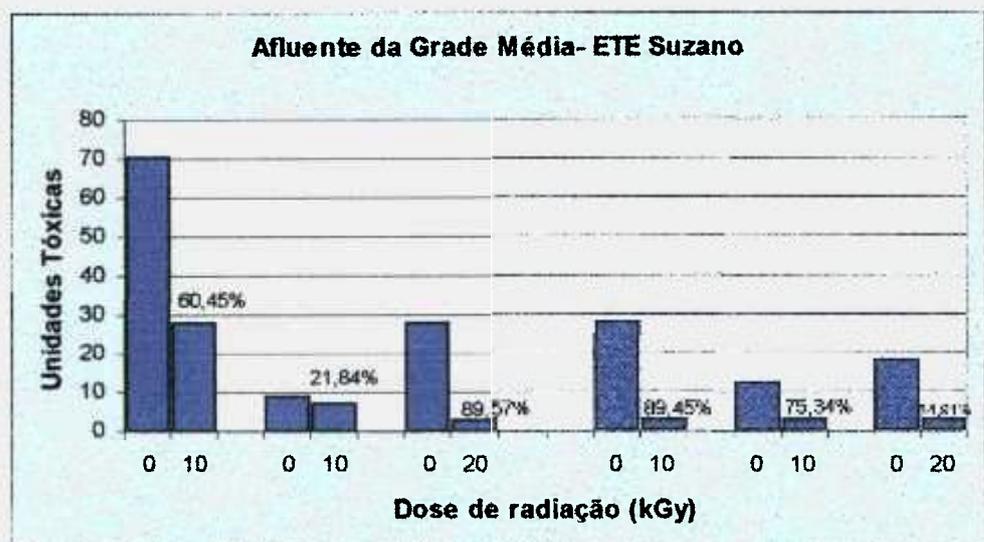


Figura 13 – Percentuais de redução obtidos pela irradiação com elétrons

Tabela 16 - Parâmetros convencionais e toxicidade avaliados nas amostras controle da grade média

No. Da Amostra e Data da Coleta	pH	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	Resíduos Sólidos (mg/L)	CE50 <i>V. fischeri</i> (%v/v, 15min)	CE50 <i>D. similis</i> (%v/v, 24h)
01 (GM) 10/03/98	7,63	-	-	-	1,42	-
02 (GM) 19/03/98	7,85	331,20	818,0	2.820,0	17,81	51,12
03 (GM) 16/04/98	6,62	258,50	720,60	1.116,0	5,39	-
04 (GM) 23/04/98	7,50	231,30	601,0	2.100,0	5,51	18,14
05 (GM) 07/05/98	7,77	336,80	515,60	1.640,00	16,53	-
06 (GM) 20/05/98	7,56	244,50	643,60	928,0	15,84	-
07 (GM) 03/06/98	8,11	-	-	-	7,81	5,55
08 (GM) 21/09/98	7,60	348,30	517,30	1.544,0	0,99	-
09 (GM) 23/09/98	7,25	337,50	635,80	1.276,0	15,06	4,78
10 (GM) 26/10/98	7,62	435,70	853,10	1.546,0	11,77	6,42
11 (GM) 10/03/98	7,43	847,0	1200,0	-	3,58	9,19
12 (GM) 10/03/98	7,32	357,0	880,0	-	3,55	1,18
13 (GM) 10/03/98	7,45	423,0	1980,0	3.182,0	10,23	15,81
14 (GM) 10/03/98	7,93	621,0	1480,0	-	8,09	4,01
15 (GM) 10/03/98	7,51	596,0	622,0	1.256,0	5,58	1,51
16 (GM) 10/03/98	7,43	335,0	400,0	1.076,0	8,83	-
17 (GM) 25/02/00	7,21	633,0	748,0	1.080,0	6,43	27,92
Média Desv.Padrão	7,52 0,33	422,38 175,19	841 418,47	1630,0 719,33	8,49 5,29	13,24 14,97

5.3 - Avaliação do ponto Efluente Final - EFF

As amostras procedentes do último ponto, efluente final da ETE Suzano, EFF, são resultantes de doze amostragens que compreenderam o período de março de 1998 a outubro de 2000, das quais a maioria dos controles apresentou toxicidade moderada para a bactéria *V.fischeri* e para *D. similis*, conforme os dados apresentados na Tabela 17 e representados na Figura 14. Com esse conjunto de dados observam-se valores de toxicidade aguda do controle, expressos por CE50, que variaram de 37,51% a > 45,45% para *V. fischeri* e entre 1,15 a 75,12% para o teste com dafnídeos. Quatro dessas amostras também foram submetidas ao teste com o peixe *Poecilia sp*, obtendo-se valores de CE50 entre 9,8% a 100%, sendo que a amostra de outubro de 2000 não apresentou toxicidade para o peixe.

Com respeito a sensibilidade dos organismos-teste ao efluente tratado pela ETE, os valores de CE50 obtidos para os dois primeiros teste indicaram respostas muito próximas em dez amostragens, embora duas amostras apresentassem respostas diferenciadas. Já com os testes nos quais houve exposição do peixe, observou-se maior variabilidade entre as faixas de toxicidade apresentada durante as diferentes campanhas amostradas, bem como em relação às respostas dos outros dois organismos-teste (Tabela 17).

Nas campanhas de números 08 e 09 (Tabela 17) foram notadas duas discrepâncias, quando duas amostras do efluente tratado apresentaram toxicidade relativamente mais baixa para as bactérias utilizadas no teste Microtox e toxicidade aguda elevada para o teste com *D. similis*. Embora seja comum a diferença na sensibilidade entre diferentes sistemas biológicos, espera-se que os valores de CE50 estejam nos mesmos níveis de classificação, i.é., tóxica ou não tóxica. Esses valores (CE50 de 1,15% e 2,07% para *D. similis*) não deveriam estar presentes num efluente final do tratamento biológico.

Tabela 17 – Efeito da irradiação com feixe de elétrons na toxicidade aguda apresentada pela amostras do Efluente Final da ETE Suzano.

Nº. da Amostra e Data da Coleta	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i> (Sistema Microtox)		Teste com o Microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50(%v/v 15 min)	U.T.	CE50 (%v/v,24 h)	U.T.
01 (EFF) 19/03/98	0,0	39,25	2,56	-	-
	5,0	45,45	2,20	-	-
02 (EFF) 16/04/98	0,0	37,51	2,66	51,12	1,96
	5,0	45,45	2,20	N. T.	N.T.
	10,0	45,45	2,20		
03(EFF) 23/04/98	0,0	45,45	2,20	39,61	2,52
	5,0	45,45	2,20	-	-
	10,0	45,45	2,20	56,42	1,77
04 (EFF) 06/05/98	0,0	43,66	2,29	47,49	2,10
	5,0	45,45	2,20	-	-
	10,0	45,45	2,20	N. T.	N.T.
05 (EFF) 20/05/98	0,0	45,45	2,20	75,12	1,33
	5,0	45,45	2,20	-	-
	10,0	45,45	2,20	N. T.	N.T.
06 (EFF) 03/06/98	0,0	43,11	2,32	30,47	3,28
	5,0	45,45	2,20	-	-
	10,0	45,45	2,20	79,11	1,26
07 (EFF) 15/06/99	0,0	45,45	2,20	30,47	3,28
	2,0	45,45	2,20	-	-
	5,0	45,45	2,20	79,11	1,26
08 (EFF) 09/08/99	0,0	42,21	2,37	1,15	86,9
	2,0	45,45	2,20	-	5
	5,0	45,45	2,20	47,34	-
					2,11
09 (EFF) 1º./09/99	0,0	39,20	2,55	2,07	48,3
	5,0	43,58	2,29	-	1
	10,0	45,45	2,20	83,29	-
					1,20
10(EFF) 22/02/00	0,0	45,45	2,20	39,81	2,51
	5,0	45,45	2,20	56,42	1,77
11(EFF) 19/04/00	0,0	-	-	9,33 (*)	10,7
	5,0	-	-	62,35	2
					1,60
12(EFF) 24/04/00	0,0	47,49 (*)	2,10	45,45	2,20
	5,0	N.T. (*)	N.T.	45,45	2,20
13(EFF) 17/10/00	0,0	11,18	8,94	45,45	2,20
	5,0	71,78	1,39	45,45	2,20

(*) análise em 48 horas (Tabela 20)

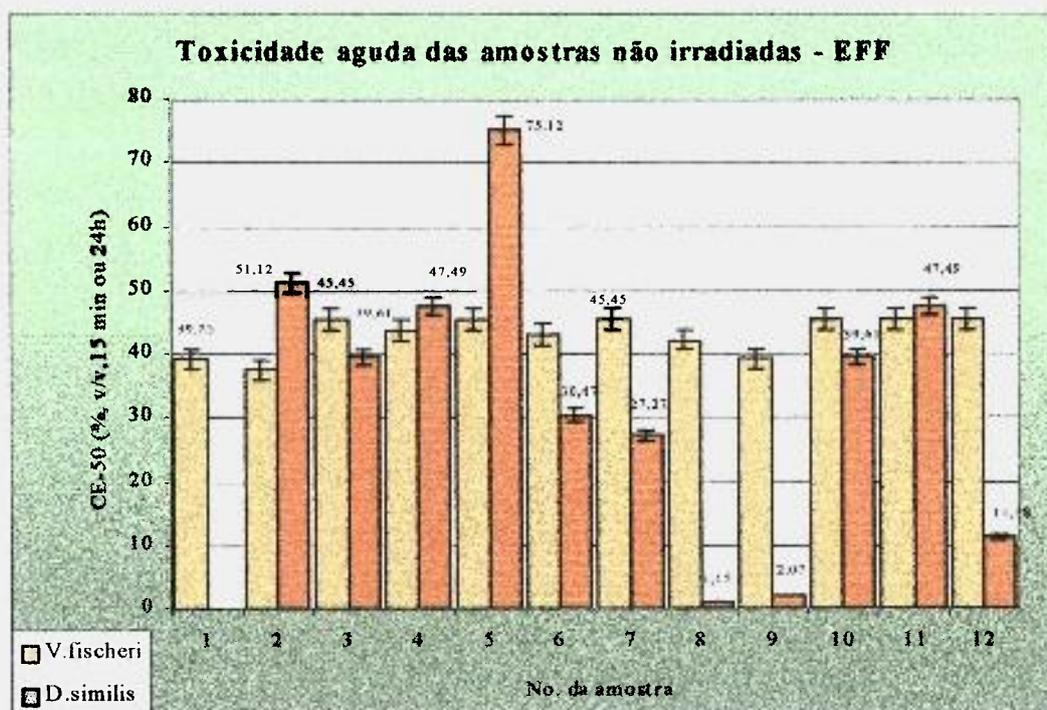


Figura 14 – Toxicidade aguda detectada em amostras do Efluente Final da ETE Suzano

No geral, o efluente final esteve menos tóxico que os demais pontos amostrados, como consequência do tratamento biológico que recebeu, embora ainda apresentasse toxicidade aguda. Apesar disso, os valores de CE50 encontrados nas campanhas 8 e 9 (para *D. similis*) demonstram a existência de problemas críticos com o tratamento.

Trabalhos anteriores que avaliaram a eficiência do tratamento biológico dessa mesma estação encontraram redução da toxicidade aguda entre 50 a 86%, com daphnias, ocasião em que também foi detectada a presença de toxicidade no nível agudo para o efluente final (Zagatto e col., 1990).

Com relação aos efeitos da irradiação nas amostras desse local, foram aplicadas doses de radiação que variaram de 0,5kGy até 10,0kGy, observando-se que 5,0kGy foram suficientes para reduzir significativamente a toxicidade aguda em todas as campanhas, quando avaliadas com a bactéria e com os daphnídeos. Houve uma eficiência inferior na campanha 03 (abril/98), para o teste com *D.*

similis. As amostras tratadas com 5,0kGy e 10,0kGy apresentaram percentuais de redução das UTs entre 30% e 100%, obtendo-se na média um percentual de 88,67%, sendo que em quatro campanhas a toxicidade aguda deixou de existir para o teste com *Daphnia* expostas por 24 horas (Tabela 18).

Os percentuais de redução da toxicidade aguda avaliados com os dois primeiros testes foram apresentados na Tabela 18 e nas Figuras 16a e 16b. A divisão das figuras proporcionou o agrupamento das amostras mais tóxicas e daquelas cuja redução da toxicidade pela estação foi mais adequada.

Já os testes realizados com o peixe apresentaram uma eficiência na redução da toxicidade entre 39,76% e 58,80% com o tratamento à 5,0kGy e com exposição dos organismos durante 96 horas, campanhas realizadas em fevereiro e março de 2000. No primeiro ensaio (campanha 08) com o peixe a irradiação tornou a amostra mais tóxica para o peixe, reduzindo a CL50 de 21,39% para 7,07%. Já na campanha 13, os peixes não apresentaram resposta no nível agudo, por 24 horas e 96 horas de exposição enquanto os outros organismos apresentaram uma resposta que indicava toxicidade aguda.

A eficiência da irradiação na redução da toxicidade do efluente final pode ser explicada pela degradação da contaminação orgânica que remanesceu do tratamento biológico. Durante a execução deste projeto, foi constatada, também, a presença de metais pesados nesses efluentes em algumas campanhas, em concentrações que podem justificar a toxicidade mais crítica nas campanhas 08 e 09. Embora provavelmente tenha ocorrido a combinação dos contaminantes orgânicos e inorgânicos, produzindo um efeito sinérgico.

Importante é notar que mesmo em duas situações críticas, forte toxicidade para *D.similis*, detectada nas campanhas 8 e 9, houve sensível redução da toxicidade aguda, após a irradiação, nas condições em que se realizaram os experimentos. Essa redução

também está associada à degradação dos solventes orgânicos estudados e que foram objeto de outros projetos, quando Duarte (1999) obteve percentuais superiores a 90% para todos os componentes orgânicos que puderam ser identificados.

Tabela 18 – Percentuais de redução da toxicidade aguda em amostras do efluente final da ETE, induzidas pela irradiação com feixe de elétrons

Efluente EFF - efluente final da ETE Suzano			
Campanha amostrada	Redução de Γ (%) <i>V.fischeri</i>	Unidades Tóxicas Redução (%) <i>D.similis</i>	Dose de radiação (kGy)
01	95,0	-	5,0
02	95,61	100	5,0
03	80,45	29,76	10,0
04	96,12	100	10,0
05	95,41	100	10,0
06	-	-	5,0
	-	61,58	10,0
07	81,13	-	5,0
08	79,57	97,57	5,0
09	83,19	-	5,0
	92,17	97,52	10,0
10	76,92	72,85	5,0
11	93,04	100	5,0
12	96,70	-	5,0
Média	88,77	88,67	5,0 /
Desvio padrão	7,42	14,16	10,0

A toxicidade avaliada com *V. fischeri* nas amostras do efluente final da estação, submetidas ou não ao processo de irradiação, também pode ser observada pela redução nos valores do efeito gama

(Γ) do teste Microtox®, para os testes cuja toxicidade se apresentou próxima à concentração limitante (45,45%, v/v, 15 min), conforme a Tabela 18.

Na Figura 15 foram apresentadas as curvas de redução do valor gama em função das doses de radiação testadas para o efluente final, enquanto as Figuras 16a e 16b mostraram os percentuais de redução da toxicidade obtidos e analisador por UTs (%) em função das melhores doses de radiação selecionadas a partir dos dois projetos aqui mencionados.

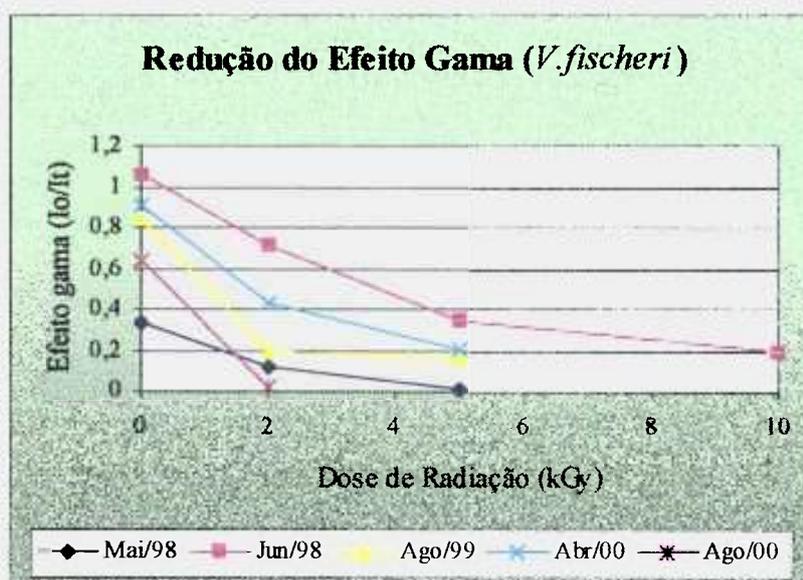
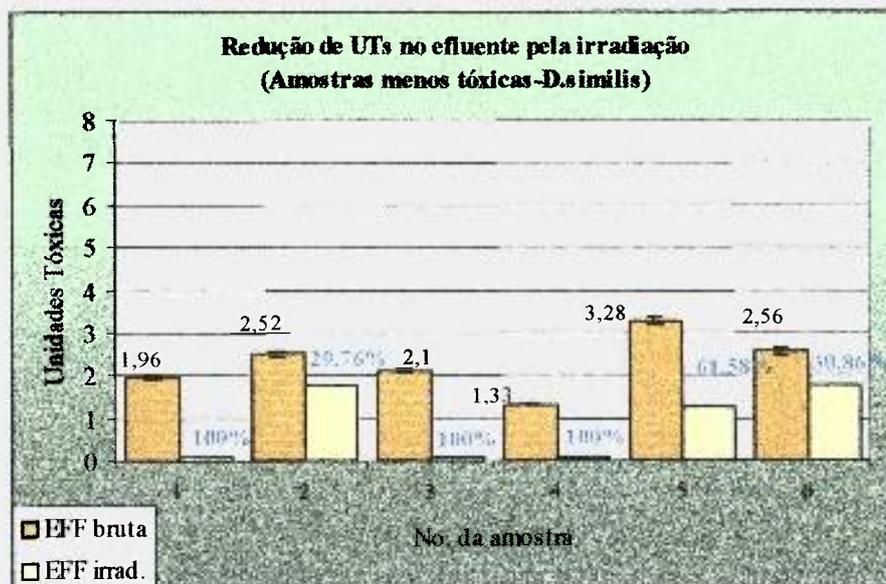
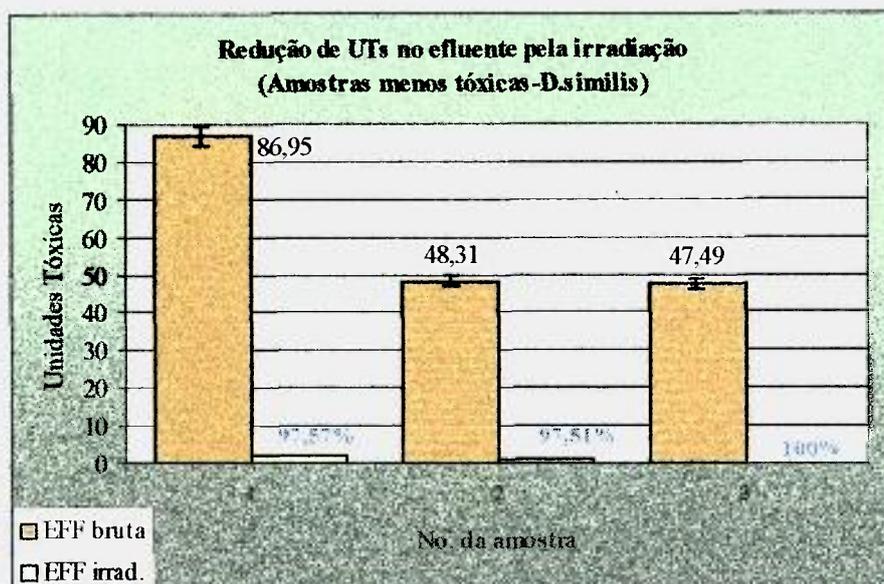


Figura 15 – Redução do efeito gama em função da dose de radiação

Desse modo, os dados dessa Figura 15 evidenciam que mesmo para as amostras brutas do efluente final que não demonstraram toxicidade alta para a bactéria puderam ter a toxicidade reduzida praticamente na totalidade pela irradiação, demonstrados pela redução do efeito gama de valores próximos à unidade nas amostras controle até 0,1 nas amostras irradiadas com 5,0kGy.



Figuras 16a - Percentuais de redução de toxicidade obtidos para amostras do efluente final.



Figuras 16b - Percentuais de redução de toxicidade obtidos para amostras do efluente final (campanhas mais críticas)

Na Tabela 25 são apresentadas as comparações entre os percentuais médios redução da toxicidade, obtidos durante a execução deste trabalho, com os percentuais de degradação dos compostos orgânicos obtidos no último trabalho mencionado.

A sensibilidade dos organismos-teste para diferentes classes de compostos é explicada por Rand (1985). Além disso, pela exposição dos organismos aos contaminantes por tempos distintos. A ação das substâncias também ocorre de maneira diferenciada entre as várias classes dos organismos, mesmo a sensibilidade de um determinado organismo pode variar com as condições de cultivo, cujo controle e validação se faz com o uso de substâncias de referência.

Cabe destacar que os valores apresentados para os testes com daphnias, nas Tabelas 17 e 18, foram obtidos com tempo de exposição de 24 horas do organismo-teste ao efluente. Entretanto, quando o tempo de exposição é estendido, a toxicidade tende a ser superior, com a redução dos valores de CE50. Isso ficou demonstrado em alguns experimentos nos quais a exposição foi prolongada e a CE-50 foi calculada para 24 e 48 horas. Esses dados estão apresentados na Tabela 20. Com isso, é importante notar que amostras não tóxicas para 24 horas de exposição possivelmente apresentem alguma toxicidade no nível agudo quando avaliados por 48 horas. Isso deve ser levado em conta quando se pretende avaliar a eficiência do tratamento aplicado, para a remoção de carga tóxica.

Tabela 20 - Redução nos valores do efeito gama (Γ) do teste Microtox® para os testes cuja toxicidade se apresentou próximo à concentração limitante (45,45%, v/v, 15 min), teste básico.

Data da Coleta Amostra EFF	Dose de Irradiação (kGy)	Teste com Daphnia CE-50 (% v/v)		Teste com Microtox CE-50% (% v/v)	
		24 horas	48 horas		Valor de Γ (a 45,45%)
05/98	0	75,12	-	45,45	0,327
	2,0	-	-	45,45	0,018
	5,0	N.T.	-	45,45	0,015
06/98	0	30,47	-	43,66	1,054
	5,0	-	-	45,45	0,349
	10,0	79,11	-	45,45	0,187
06/99	0	27,27	-	-	-
	2,0	N.T.	-	-	-
08/99	0	1,15		45,45	0,844
	2,0	-		45,45	0,194
	5,0	47,34		45,45	0,165
02/00	0	39,61	11,89	45,45	0,910
	5,0	N.T.	56,42	45,45	0,210
04/00	0	9,33	2,73	-	-
19/04/00	0	47,49	30,46	45,45	0,80
	5,0	N. T.	42,43	45,45	0,031
08/00	0	63,11	-	45,45	0,637
	5,0	N.T.	-	45,45	0,021
11/00	0 (*)		-	45,45	0,140
			-	45,45	0,077

Γ - razão entre a luz perdida e a luz remanescente

Tabela 21 - Teste de toxicidade aguda com o peixe *Poecilia sp*

Amostra (data da coleta)	Dose de radiação (kGy)	CL50 (%, v/v, tempo)	Redução em UTs (%)
09/08/99	0	21,39 (12,34-29,43)	+ tóxico
	5,0	7,07 (4,02-12,45)	
23/10/99	0	56,21	40
	5,0	98,92	
23/02/00	0	58,29 (49,89-68,11)	39,76
	5,0	97,12 (85,19 - 102)	
26/04/00	0	9,8 (6,3-11,97)	58,50
	5,0	23,65 (17,11 - 26,13)	
09/11/00	0	Não tóxico a 100%	-
15/01/01	0	58,02	40
	5,0	97,36	
11/03/01	0 (1,5,10,20,50*)	Não tóxico a 100%	-

A Tabela 22 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos para a maioria das campanhas realizadas com o efluente final da ETE Suzano. Novamente não puderam ser estabelecidas relações diretas entre esses parâmetros e a toxicidade.

Atualmente no Brasil, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de avaliar a toxicidade associada ao tratamento de efluentes, utilizando-se de organismos de variados níveis da cadeia alimentar (Cetesb, 1986; Zagatto, 1986 Bertoletti, 1990) . Quanto às estações de tratamento de esgotos, seus efluentes, bem como na avaliação da eficiência dos respectivos tratamentos foram realizados trabalhos que englobaram a toxicidade dos efluentes que chegam às estações quanto à eficiência dos tratamentos aplicados ou propostos (Zagatto, 1992; Araújo, 1991) e em Santos (Rachid, 2000).

Tabela 22 – Parâmetros convencionais e toxicidade detectados nas amostras controle do efluente final

No. da Amostra e Data da Coleta	pH	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	Resíduos Sólidos (mg/L)	CE-50(%) V. <i>fischeri</i>	CE-50(%) <i>D. similis</i>
01(EFF) 19/03/98	7,59	25,60	195,0	1.504,0	39,25	-
02(EFF) 16/04/98	7,83	34,40	161,90	1.304,0	37,51	51,12
03(EFF) 23/04/98	7,71	-	161,60	1.816,00	45,45	39,61
04 (EFF) 6/05/98	7,65	14,40	68,40	732,00	43,66	47,49
05(EFF) 20/5/98	7,41	39,30	223,30	1.112,0	45,45	75,12
06(EFF) 13/06/98	-	55,80	256,10	1.112,0	43,11	30,47
07(EFF) 15/6/99	7,79	-	80,70	878,0	45,45	27,27
08(EFF) 9/08/99	8,03	15,0	72,90	-	42,21	1,15
09 EFF 1º/09/99	7,81	-	84,30	1.118,00	39,20	2,07
10 EFF 23/02/00	8,10	24,0	69,70	588,0	45,45	39,61
11 EFF 25/04/00	7,63	66,0	200,0	1.052,00	45,45	47,49
Média	7,75	34,31	143,08	1.122,66	46,97	36,14
Desv padrão	0,19	17,47	66,79	340,96	2,94	20,27

Tabela 23 – Redução da carga tóxica do efluente final da ETE ao receber 10kGy

PARÂMETRO	AMOSTRA CONTROLE	AMOSTRA IRRADIADA (10kGy)
CE50 (% , v/v. 24h), [<i>D.similis</i>]	2,07 (1,73-2,48)	83,29 (72,58-87,15)
Unidades Tóxicas (UT)	48,30	1,20
Carga tóxica (L/s)*	31.395,00	780,00

vazão média = 650 litros/segundo

Intervalo de confiança entre parêntesis

O efeito da irradiação das amostras coletadas nos três pontos (UNA, GM e EFF) em 31/08/99 é apresentado na Tabela 24, com os valores de pH e da CE-50 para amostras controle (bruta) e irradiadas com doses de radiação crescentes. Esse exemplo é muito particular se comparado com o conjunto de dados obtidos, pois na grande maioria das campanhas, os efluentes do ponto UNA foram mais tóxicos que os da grade média (GM), o que não ocorreu neste caso, quando a toxicidade determinada com *D. similis*, nas amostras brutas foi de 1,51% para GM e 4,42% para UNA.

Tabela 24 – Efeito da irradiação na toxicidade aguda detectada nos três pontos avaliados na coleta de 31/08/99

Amostra (dose) ⁽¹⁾	pH	CE50 (% v/v)		
		<i>D. similis</i> (24 h)	<i>Vibrio fischeri</i> - Microtox® (15 min)	
UNA (0)	7,38	4,42 (3,36 -5,42) ⁽²⁾	1,94 (1,64-2,30) ⁽²⁾	
UNA (20)	7,18	-	26,02 (22,05-30,70) ⁽²⁾	
UNA (50)	6,68	-	> 45,45	
UNA (100)	6,33	19,88 (15,47-25,55) ⁽²⁾	> 45,45	
GM (0)	7,21	1,51 (1,01-2,26) ⁽²⁾	5,58 (4,44-7,03) ⁽²⁾	
GM (10)	7,07	-	-	
GM (20)	6,85	-	-	
GM (50)	6,49	5,42 (4,37-6,72) ⁽²⁾	28,95 (16,86-39,68) ⁽²⁾	
EFF (0)	7,83	2,07 (1,73-2,48) ⁽²⁾	39,20	0,844 ⁽³⁾
EFF (2,0)	7,84	-	> 45,45	0,194 ⁽³⁾
EFF (5,0)	7,81	-	> 45,54	0,165 ⁽³⁾
EFF (10,0)	7,78	83,29 (72,58-87,15) ⁽²⁾	> 45,45	0,012 ⁽³⁾

(1) UNA (20) – amostra UNA tratada com 20 kGy

(2) Intervalos de confiança

(3) Valor do efeito gama em amostras cuja CE-50 > 45,45% - *V.fischeri*

Tabela 25 - Percentuais de redução de compostos orgânicos e toxicológicos pela irradiação. Doses de radiação: 50kGy (UNA); 20 kGy (GM); 5 kGy e 10 kGy (EFF)

Parâmetro Químico/Biológico	UNA (%)	GM (%)	EFF (%)
Clorofórmio (*)	87,45 ± 9,80	99,99	68,34 ± 21,21 94,10 ± 6,52
Dicloroetano (*)	99,98 ± 0,24	93,45 ± 7,06	85,30 ± 9,56 99,17 ± 1,41
Metilisobutilcetona (*)	99,99	97,80 ± 1,0	72,10 ± 20,50 87,82 ± 17,18
Benzeno (*)	81,78 ± 12,0	-	-
Tolueno (*)	88,36 ± 23,27	71,70 ± 40,0	76,91 ± 10,0 97,46 ± 3,60
Xileno (*)	96,57 ± 5,55	99,99 ± 64,90	86,42 ± 15,0
UTs reduzidas com <i>V. fischeri</i>	85,51 ± 13,50	82,74 ± 8,13	88,77 ± 7,42
UTs reduzidas com <i>D. similis</i>	78,26 ± 14,19	77,0 ± 12,53	86,67 ± 14,16
UTs reduzidas com <i>P. reticulata</i>	-	-	49,13

(*) Duarte (1999)

Tabela 26 - Variação dos parâmetros físico-químicos no período amostrado

DBO(mg/L)	DQO (mg/L)	Sólidos Totais (ST) (mg/L)	pH
U N A			
(601,0 - 1.430,0) 818,81 ± 294,98 (n = 11)	(811,2 - 2.192,0) 1.240,0 ± 422,28 (n = 11)	(2.338,7 - 4.574,0) 3.082,18 ± 822,49 (n = 11)	(7,99-8,68) 8,36 ± 0,30 (n = 13)
GRADE MÉDIA (G M)			
(231,0 - 633,3) 422,18 ± 169,39 (n = 15)	(400,0 - 1980,12) 840,80 ± 404,38 (n = 15)	(928,0 - 2.820,2) 1.569,26 ± 629,67 (n = 15)	(6,62-8,11) 7,51 ± 0,32 (n = 15)
EFLUENTE FINAL DA ESTAÇÃO (E F F)			
(10,2 - 55,8) 27,72 ± 14,01 (n = 8)	(68,4 - 256,0) 152,43 ± 67,29 (n = 8)	(732,0 - 1.816,0) 1.174,75 ± 332,29 (n = 8)	(7,01-8,07) 7,70 ± 0,36 (n = 8)

5.4 - Validação dos testes de toxicidade

A sensibilidade das bactérias utilizadas nos vários testes realizados com *V. fischeri* foi avaliada com fenol como substância referência, que incluiu vinte testes onde as bactérias foram expostas ao fenol, por 15 minutos. Os resultados foram apresentados na Figura 16, tendo sido encontradas CE-50 de $20,540 \pm 2,296$. O coeficiente de variação para esse conjunto foi de 11,17%.

Esses valores estão próximos aos encontrados durante um estudo interlaboratorial entre o IPEN e a CETESB, que resultou nos seguintes valores: fenol $24,90 \pm 4,1$ mg/L de fenol (IPEN) e $27,60 \pm 2,2$ mg/L de fenol (CETESB) enquanto para o sulfato de cobre pentahidratado os valores determinados foram CE-50 = $0,22 \pm 0,07$ e $0,24 \pm 0,05$ de Cu^{++} .

Com a finalidade de testar a sensibilidade da daphnia bem como validar os testes realizados com as amostras provenientes de Suzano, o dicromato de potássio foi adotado como substância referência. Os valores de CE-50 encontrados foram $0,167 \pm 0,0148$, com coeficiente de variação de 8,86%, durante a realização deste trabalho, conforme Figura 17.

Segundo Bertoletti e col. (1992), a precisão analítica interlaboratorial expressa pelo C.V de 14,4% para os testes com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 14,0% para testes com efluentes industriais indicaram boa precisão analítica para *D. similis*, capacitando esse organismo para fins de controle rotineiro de agentes químicos a serem dispostos em recursos hídricos.

Com relação à variabilidade de resultados dos testes de toxicidade. Segundo Rue e col (1988), observou um coeficiente de variação de 15,80% para os valores de LC-50, durante uma revisão dos resultados encontrados em programas intra e inter-laboratoriais para uma ampla variedade de efluentes e testes que incluíram

daphnia, ceriodaphnia, mysidopsis, *Pimephales promelas* e *P. phosphoreum*. Esse autor destaca as dificuldades em testes de toxicidade de efluentes complexos devido, principalmente, às constantes mudanças da natureza dos efluentes, o que não ocorre com substância padrão.

Somente três testes de sensibilidade foram realizados para os peixes *P. reticulata*, com o dicromato de potássio. Os valores de CL50 encontrados variaram entre 253,57 mg/L a 288,46 mg/L para exposições de 24 horas.

Segundo Damato e col (1999), o cobre foi o metal mais tóxico encontrado para estudos de sensibilidade de uma espécie de peixe nativa (*H. callistus*), seguido pelo zinco, arsênio e o cromo, nessa ordem.

Ainda com relação ao controle da qualidade dos testes de toxicidade, além dos testes que incluíram as substâncias referência, todos os testes que foram realizados incluíram controles (organismos expostos somente à solução usada nas diluições), sendo que nesses conjuntos não houve efeito tóxico observável para qualquer um dos testes, tendo sido aceitos todos os resultados obtidos com as amostras ambientais.

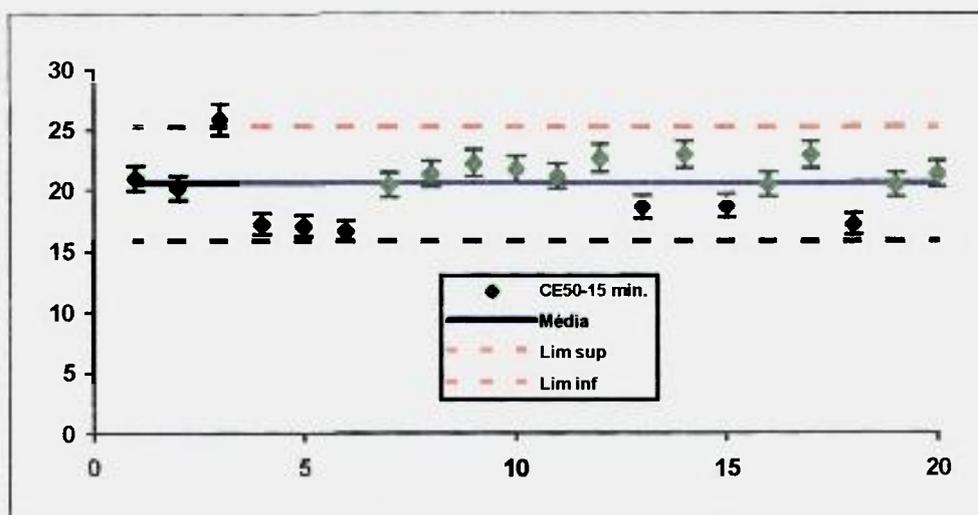


Figura 16 – Testes de sensibilidade da bactéria *V. fischeri* ao fenol

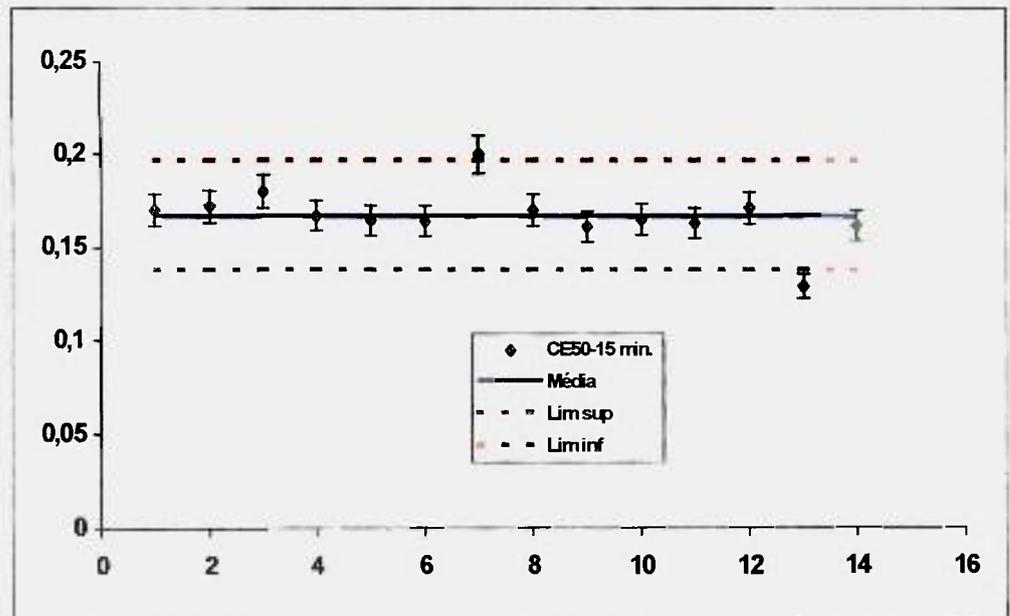


Figura 17 – Testes de sensibilidade do microcrustáceo *D. similis* ($K_2Cr_2O_7$)

5.5 Discussão

Os valores de toxicidade detectados na ETE Suzano durante os três anos de estudo demonstraram a presença de elevado nível de toxicidade, na maioria das campanhas, com valores de CE-50 inferiores a 10%, tanto para os efluentes do UNA, quanto para os efluentes GM. Esses valores apontam a necessidade das principais indústrias implementarem tratamentos preliminares em seus efluentes de modo a reduzir a carga tóxica que é lançada na estação e, conseqüentemente, garantir uma melhor eficiência do tratamento biológico.

Embora o nosso objetivo tenha sido avaliar a eficiência do processamento dos efluentes pela irradiação, e não o tratamento biológico, o trabalho permitiu observar a redução da contaminação geral à medida que os efluentes passavam pela estação, por meio da redução nos valores de DBO, DQO, resíduos sólidos, levando a uma redução média da toxicidade aguda entre 39% a 47%. Apesar da melhora, foram detectados dois valores muito críticos (1,15% e 2,07% - somente para daphnias, agosto e setembro de 1999), considerando efluente tratado.

Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados em estudos realizados pela CETESB, em 1987, ao determinar a eficiência da ETE Suzano para a redução da contaminação química e da toxicidade. Naquela data, foi detectada toxicidade aguda nas quatro campanhas realizadas com o efluente final (22,60% a 48,0% para *D. similis*), apesar do sistema de tratamento apresentar uma redução significativa da toxicidade aguda. Também foi verificado que o máximo de carga tóxica chegava à estação entre as 8 e 16 horas, naquela ocasião.

Com relação à variação temporal da carga tóxica neste presente trabalho, verificou-se que ela foi maior entre 15 e 20 horas, em amostras provenientes da grade média, com baixos valores de CE-

50, nas três campanhas em que foram avaliadas amostras instantâneas (3,93% < CE-50 < 10,67%). O mesmo não ocorreu com o ponto UNA, primeira elevatória de esgotos, em que as amostras instantâneas coletadas às 2h, 8h, 14h e 20h apresentaram praticamente a mesma toxicidade (CE-50: 1,12, 1,02, 2,36 e 1,08, respectivamente). Quando as amostras instantâneas foram misturadas no laboratório para totalizar as amostras compostas, a toxicidade aguda tornou-se ainda mais crítica, independentemente do ponto amostrado. Isto sugere a potencialização dos efeitos das substâncias presentes no efluente, exercendo um efeito mais agudo aos organismos-teste.

Fração importante da toxicidade presente nos efluentes tratados na ETE Suzano foram relacionados à presença de solventes orgânicos. Dentre os principais contaminantes foram determinados: clorofórmio, tricloroetano e percloroetano, metil-isobutil-cetona, fenol, benzeno, tolueno, xileno, diclorobromometano e dibromoclorometano, e dicloroetano, cujos valores foram apresentados na Tabela 25. Quanto à degradação desses compostos, Duarte (1999) obteve percentuais de degradação variando entre 71% a 99,99%, dependendo do local e da dose

Segundo Duarte (1999), houve um aumento significativo nas concentrações dos ácido oxálico (300 mg/L), tartárico (60mg/L) , ascórbico (600 mg/L) e fórmico (60 mg/L) após a irradiação das amostras procedentes dos pontos UNA, GM e EFF, sendo que os ácidos oxálico e ascórbico foram os mais importantes. A formação desses ácidos orgânicos justifica a redução nos valores do pH das amostras à medida que as doses de radiação foram elevadas.

Gehringer e col (1992) também observaram a presença de ácidos orgânicos originários a partir da degradação de tricloroetileno e percloroetileno, via radiação e ozonização. Esse estudo foi desenvolvido com TCE e PCE diluídos em água destilada (5ppm), que foram drasticamente reduzidos, dando origem aos ácidos fórmico,

acético, mono, di e tricloroacético e também ao ácido oxálico. Ainda nesse trabalho, os autores avaliaram a mutagenicidade da solução antes e após a irradiação, não observando efeito mutagênico induzido pelo tratamento.

Não foi possível estabelecer qualquer relação direta entre os valores de toxicidade e os valores de parâmetros físico-químicos durante o período avaliado. Embora haja indícios da acentuação dos efeitos medidos nos microcrustáceos quando a exposição foi prolongada de 24 para 48 horas, principalmente associada à presença de resíduos sólidos.

Outro resultado considerado muito tóxico foi determinado para a amostra do efluente final (EFF), com *D. similis*. O valor de CE50 de 2,07% foi extremamente baixo para um efluente já tratado, na medida em que esse valor demonstra uma alta toxicidade, sugerindo a presença de substâncias ou subprodutos potencialmente tóxicos a esse organismo. A avaliação feita com a bactéria *V. fischeri* (CE50 > 45,45 e $\Gamma = 0,844$), também classificou a amostra como tóxica, mas comparativamente, a *Daphnia* foi bastante mais sensível para essa amostra.

Ainda com base nos dados apresentados na Tabela 10 observou-se uma redução nos valores de pH em função do incremento das doses de radiação, bem como uma redução importante da toxicidade aguda, obtendo-se valores crescentes de CE50 e decrescente de efeito gama à medida que se elevaram as doses de radiação. Contudo, uma eficiência extremamente importante foi observada para o efluente final da estação ao receber 10,0kGy. Conforme apresentado na Tabela 23, quando o processamento da amostra por irradiação reduziu a carga tóxica de cerca de 30.000 L/s para 780 L/s, numa situação extrema, avaliada com *D. similis*.

Os valores percentuais médios de redução da toxicidade aguda induzida pela irradiação dos efluentes variaram entre 85% e 78%; 83% e 77%; e 88% para ambos organismos-teste e para as doses de radiação selecionadas: 50 kGy, 20kGy e 5kGy, para os pontos UNA, grade média e efluente final, respectivamente, implicando em diferenças estatisticamente significativas devidas ao processamento das amostras por irradiação com elétrons.

Cabe destacar a importância de se utilizar mais de um teste com organismos de níveis tróficos diferentes para avaliar a toxicidade aguda de efluentes complexos e, principalmente, para avaliar a eficiência de sistemas de tratamento para efluentes.

Uma amostra tratada que, aparentemente, não apresentou toxicidade aguda, ainda pode exercer um efeito negativo bastante forte no nível crônico, após receber o tratamento biológico. Por exemplo, a amostra do efluente final da ETE Suzano, cuja CE-50 foi de 98,69% e 98,26%, 24 horas e 48 horas de exposição, respectivamente, para *D. similis* (03/04/2001).

Quando essa amostra foi submetida ao teste crônico com o mesmo organismo, não foi possível calcular o efeito crônico na medida em que os organismos foram morrendo antes de entrar na fase reprodutiva, portanto, não sendo capazes de se reproduzir. Assim, houve perda de 100% dos organismos já em 30% do efluente tratado e testado nas concentrações a 30%, 50%, 70% e 100%. O percentual de perda dos organismos foi crescente no decorrer do teste entre o primeiro e o quinto dia. Enquanto isso, a mesma amostra não apresentou toxicidade aguda para o peixe *P. reticulata*, nem tampouco para a bactéria *V. fischeri*.

Esse resultado é importante para a discussão de níveis de tratamento necessários para a preservação dos organismos aquáticos em cujos corpos receptores são lançados efluentes, pois sendo a

Daphnia um organismo importante na cadeia alimentar, o lançamento de efluentes nessas condições embora possa não atingir os consumidores secundários diretamente, pode reduzir a sua capacidade de reprodução na medida em que reduz a sua dieta ao inibir a reprodução de outros organismos e , principalmente, dos microcrustáceos. Isso pode demonstrar o potencial de impacto do lançamento de efluentes complexos na redução da diversidade de espécies dependentes dos corpos receptores.

Diversas situações de poluição envolvem exposições prolongadas e concentrações relativamente baixas, sendo importante a consideração sobre os efeitos crônicos da disposição de efluentes tratados ou não.

Cabe ressaltar que a análise de todas as substâncias químicas presentes em uma mistura complexa de efluentes constitui-se em uma atividade analítica e economicamente inviável. Essas substâncias podem estar presentes em níveis abaixo da capacidade de detecção analítica dos métodos, e mesmo assim representar fração importante da toxicidade total. Além disso, outros fatores podem interferir na toxicidade, dentre eles as interações sinérgicas e antagônicas entre os constituintes do efluente, o coeficiente de partição dos compostos, por interferir na biodisponibilidade e toxicidade de produtos químicos após sua chegada ao corpo receptor, podendo levar os mesmos à modificações, a forte presença de resíduos sólidos como uma fator particularmente negativo para os organismos filtradores como os dafnídeos, entre outros.

Mesmo diante dessas dificuldades, muitos dados têm sido obtidos com o teste Microtox® dedicados ao monitoramento da toxicidade residual do tratamento de esgotos municipais, Qureshi et al (1982), Rowlen et al (1983), Dutka and Kwan (1984), Robinson (1988) e Slaterry (1988). Os ensaios têm permitido comparações entre dados de CE50 sem, contudo, apresentar a caracterização química da água residuária.

Comparando a sensibilidade entre organismos-teste, Rowlen et al (1983) obteve maior sensibilidade para o teste Microtox® comparado ao teste realizado com trutas, enquanto Qureshi et al (1982) não encontrou diferenças importantes. Dutka e Kwan (1984) encontraram maior sensibilidade para o teste Microtox® em relação aos ensaios de mobilidade do *Spirillum sp* e para os testes de respirometria do lodo ativado. Embora os três testes concordaram com a classificação tóxica/não tóxica, as medidas do lodo ativado foram 100 vezes menos sensíveis quando comparadas com os valores de CE-50 DO Teste Microtox®.

Robinson (1988) encontrou sensibilidade superior para o teste Microtox® em relação a medida da atividade respiratória do lodo ativado, nitrificação ou crescimento bacteriano. Slattery (1988) dividiu a toxicidade associada aos esgotos domésticos em toxicidade solúvel e toxicidade particulada, encontrando sensibilidade importante para a toxicidade solúvel e baixa sensibilidade para a fração particulada.

Uma pesquisa realizada nos Estados Unidos sobre a eficiência das estações de tratamento de efluentes na redução da toxicidade indicou maior eficácia dos sistemas de tratamento implantados nas indústrias que realizaram estudos prévios de avaliação e identificação da toxicidade (Dorn & Compernelle, 1995).

Dos trabalhos que compararam a eficiência de sistemas de tratamento com relação à redução das toxicidade, Zagatto e col.(1990) mostraram que a ETE Suzano reduziu a toxicidade do seu efluente entre 47% a 78%, muito embora o efluente final apresentasse toxicidade residual em todas as amostras analisadas (22,60% e 48,4%). Rachid (2000), constatou que a toxicidade detectada em esgotos domésticos tratados em Santos e lançados no emissário estava associada, principalmente, à presença de amônia. O estudo foi baseado em respostas de larvas do ouriço *L. variegatus* e identificação por "TIE".

O procedimento com a coluna de C18 é responsável pela remoção de compostos orgânicos não polares presentes em efluentes, mas também pode remover metais (Burgess e col. (1996). A redução da toxicidade da amostra após a extração através da coluna sugere os compostos orgânicos não polares como um dos principais responsáveis pela toxicidade observada no efluente. O pré-tratamento consistiu da filtração da amostra com filtro Millipore de 0,45µm de porosidade, visando evitar o entupimento das colunas e o colapso do sistema.

Segundo Duarte (1999), embora a radiação tenha promovido reduções percentuais superiores a 90% para os solventes orgânicos analisados, as mesmas reduções não foram observadas para outros parâmetros físico-químicos. Os resultados das análises de DQO indicaram que algumas amostras sofreram redução entre 20 e 60%, o que não foi verdadeiro para todas as amostras. Observações quanto à reduções nos valores de carbono orgânico total das amostras irradiadas puderam ser observadas com doses de 100 e 200kGy, em amostras do UNA (47% a 77%).

Quando o feixe de elétrons foi aplicado para tratamento de esgotos tipicamente domésticos, doses de radiação entre 2kGy e 10 kGy promoveram reduções da ordem de 30% tanto para DBO quanto para DQO. Essas reduções dependeram das concentrações iniciais (Borrely, 1995).

Diversos grupos de pesquisadores têm se dedicado ao desenvolvimento de processos avançados de tratamento de esgotos visando ao reuso das águas residuárias, segundo abordagem toxicológica. Foram comparadas: a filtração com areia, a aplicação conjunta de ozônio e peróxido de hidrogênio, a microfiltração e a osmose reversa com o objetivo de reduzir a estrogenicidade, a genotoxicidade e a toxicidade aguda (Microtox®). Constatando que a osmose reversa e os processos de oxidação avançados aplicados em efluentes secundários foram muito mais eficientes na redução da

toxicidade mesmo que a mineralização não fosse completa quando comparados à filtração com areia e o uso de membranas, K. Shishida e col. (2000).

Enquanto neste trabalho o processamento dos efluentes por radiação foi melhor avaliado com as bactérias e com os microcrustáceos, apresentando menor eficiência quando testado para o peixe, outros efluentes apresentaram melhores resultados para peixes e daphnídeos, Baptista e col, 2000. Nesse trabalho os efluentes de indústria têxtil foram tratados quimicamente com adição de sulfato de alumínio e carbonato de cálcio e lançados em lagoa de estabilização. Os resultados indicaram melhora significativa na redução da DBO, da DQO e da toxicidade aguda para os testes com dafnídeos e peixes. Entretanto, a mesma redução não foi notada para os testes realizados com a bactéria marinha *V. fischeri*.

Nieto (1998) salientou, a partir do levantamento da carga tóxica potencial de efluentes industriais, que as atividades de indústrias químicas estavam dentre as que mais contribuíram com as cargas tóxicas, encontrando valores críticos (CE-50 original de 0,006% passando a 0,0140% após tratamento - *D.similis*, 48h, sendo lançado na rede pública de esgotos.

Isso vem confirmar níveis elevados de N-total, P-total, resíduo total, zinco, cloreto, DQO, surfactantes, fenol, N-nitrito e resíduo fixo detectados em amostras de água do Rio Tietê, Ponte na estrada de Cumbica, São Miguel Paulista. Os níveis encontrados nesse ponto indicam ser um dos mais contaminados. Tal contaminação está associada ao aporte de esgotos domésticos e industriais da Região de Moji das Cruzes, Poá, Suzano e outros, até Cumbica. Segundo o autor a grande diversidade de contribuições nesse rio dificulta a obtenção de informações sobre a natureza dos agentes tóxicos que possam estar causando os efeitos biológicos, Ambiente (1991).

Centenas de trabalhos têm demonstrado os efeitos negativos do lançamento de efluentes aos corpos receptores. Outros estudos

dedicados ao tratamento de água de produção (da atividade de extração de petróleo) através da oxidação química com peróxido de hidrogênio mostrou-se eficiente para a redução dos teores de sulfetos e fenóis presentes nas amostras, mas que não reduziram a toxicidade do efluente, Badaró-Pedroso, (1999). Da atividade de produção do petróleo, mesmo com tratamento no nível terciário ainda foi possível observar efeito negativo do efluente aos organismos-teste, Bohrer (1995).

Considerando os resultados encontrados neste trabalho, assim como alguns estudos aqui mencionados, há evidências que a associação de tecnologias para tratamento pode vir a ser a única alternativa viável e que reduza consideravelmente a toxicidade, quando se tem situações de efluentes complexos.

Num estudo onde a EPA avaliou a tecnologia da radiação para degradar contaminantes em águas subterrâneas foi detectada toxicidade residual após o tratamento com radiação e esta foi associada à formação do H_2O_2 como subproduto.

Assim, considerando que tanto os subprodutos do metabolismo biológico como aqueles originários da degradação química devem ser considerados, foram realizados, ainda, diversos experimentos com o objetivo de verificar a possível presença de peróxido de hidrogênio residual nas amostras irradiadas, tentando quantificá-lo e estudar se a presença do H_2O_2 induziria efeitos negativos aos organismos-teste que foram utilizados para todo o estudo.

Essa fase do estudo implicou em irradiações tanto em amostras do efluente final quanto em amostras da água de cultivo. A princípio notou-se que houve a formação de subprodutos mais tóxicos para *D. similis* quando a água de cultivo foi irradiada (especificar quantidades e sensibilidade da daphnia), o mesmo não aconteceu para as irradiações com efluentes que em sua grande maioria tinham a toxicidade reduzida pela irradiação da amostra. O teste com o peixe

também foi utilizado para este estudo e apesar de uma amostra de efluente irradiado tornar-se mais tóxica para o peixe, ao receber 10kGy, outras duas amostras que não apresentaram toxicidade antes do processamento por irradiação foram irradiadas e submetidas ao teste com peixe (a 100% de amostra irradiadas com as doses 5, 10, 20 e 50kGy) não prejudicaram a sobrevivência dessa espécie.

Quanto à sensibilidade entre os organismos-teste utilizados neste trabalho foram determinados fatores entre os valores de CE50 da bactéria e da dafnia que estiveram muito próximos e cujo valor máximo foi de 5,5. No geral a ordem de sensibilidade entre os organismos-teste para o efluente final foi; *D. similis* > *V. fischeri* > > *P. reticulata*.

6.0 CONCLUSÕES

- Foram detectados níveis de toxicidade importantes, que chegavam à estação em praticamente todo o período estudado ($CE50 < 10\%$ \Leftrightarrow toxicidade muito alta), o que justifica a busca por tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes.
- O efluente final da ETE Suzano também apresentou toxicidade aguda na maioria das campanhas, com dois valores extremamente críticos para *D. similis*.
- Foi possível avaliar a eficiência do tratamento com o feixe de elétrons para a redução da toxicidade aguda nos três pontos amostrados, nas condições em que se realizaram os experimentos. Foram obtidos percentuais de remoção da toxicidade superiores a 85% para os testes realizados com *V. fischeri* e com *D. similis*. A eficiência do processo para os testes com peixes esteve entre 40% e 60%.
- Foram selecionadas as doses de radiação mais indicadas para uma aplicação real, conforme o local da estação onde se implantaria o processo por irradiação. As doses de radiação selecionadas foram: 50kGy para o ponto UNA, 20kGy para os efluentes da grade média e entre 5kGy e 10kGy para os efluentes finais da estação.
- Não foi detectada a presença de peróxido de hidrogênio residual nos efluentes irradiados. O que aconteceu quando a água natural foi irradiada.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Elaborar um estudo similar com efluente-padrão, contendo os compostos citados e aplicando as doses de radiação sugeridas por este trabalho. Incluir na avaliação futura alguns testes de toxicidade crônica para os efluentes cuja redução atingir 100%. Planejar, ainda, algum experimento avaliando os efeitos do lançamento do efluente no rio.

A médio prazo acreditamos no desenvolvimento de aplicações in-situ, para as quais faz-se necessária a existência de um acelerador específico.

Cod. Fenol 01

Date: 05/10/98 Test Type: agudo
Duration: 48 hours
Chemical: padrao fenol
Species: D.similis
Concentration Unit: mg/l

Data Set is adjusted for control mortality using Abbott's correction.

Raw Data:

Concentration:	35.00	40.00	43.00	46.00	50.00	53.00
56.00	60.00					
Number Exposed:	20	20	20	20	20	20
20	20					
Mortalities:	2	3	5	7	9	10
13	20					
SPEARMAN-KARBER TRIM:	10.00%					

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES: EC50: 49.98
95% Lower Confidence: 47.73
95% Upper Confidence: 52.34

DICROMATO JAN/99

Date: 27-01-99 Test Type: agudo
Duration: 48 hours
Chemical: dicromato de potassio
Species: D.similis
Concentration Unit: mg/l

Data Set is adjusted for control mortality using Abbott's correction.

Raw Data:

Concentration:	.00	.13	.17	.23	.29	.37
Number Exposed:	20	20	20	20	20	20
Mortalities:	1	4	10	16	20	20
SPEARMAN-KARBER TRIM:	5.00%					

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES: EC50: .17
95% Lower Confidence: .15
95% Upper Confidence: .19

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABES. Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Boletim técnico n.º 9/10, Set/out 2000. 16p.
- AIETA M.E., REAGAN, K.M., LANG, J.S., Mc REYNOLDS L., KANG J.W., GLAZE, W.H. Advanced Oxidation Process for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: pilot-scale evaluations. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 80, 64, 1988.
- APHA/AWWA/WPCF. (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th edição. New York.
- APHA/AWWA/WPCF. (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edição. New York.
- ARAÚJO, R.P.A.; GASI, T.M.T.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; AMARAL, L.A.V.; FRANCISCO, R. Ozone Application for the Improvement of UASB Reactor Effluent. II Toxicity Evaluation. *Water Sci. Tech.* 18(12): 109-121. 1991.
- ABNT. Água - Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, 1876⁽¹⁾ (Cladóceras, Crustácea). NBR 12713, 1993.
- BADARÓ-PEDROSO. *Avaliação dos efeitos e identificação da toxicidade da água de produção de petróleo sobre algumas espécies marinhas*. 1999. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- BAILEY, H. C.; KRASSOI, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, ANN-MAREE; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A. Whole effluent toxicity of sewage treatment plants in the Hawkesbury-Nepean Watershed, New South Wales, Australia, to *Ceriodaphnia dubia* and *Selenastrum capricornutum*. *Environ. Toxicology and Chemistry*, v. 19(1), p. 72-81. 2000.
- BAPTISTA, I.E., SOARES, C.H.L., MATIAS, W.G. E LOPES, E.B. Avaliação da toxicidade aguda de efluentes de uma indústria têxtil utilizando *Daphnia magna*, *Poecilia reticulata* e *Vibrio fischeri* como bioindicadores. In: Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI. RIMA Ed., São Carlos. p.365-377. 2000.
- BASSOI - 1990. Avaliação da toxicidade de despejos industriais na Região da Grande São Paulo, São Paulo, 92p.
- BAYNI, A.C.D. Uso de biomarcadores bioquímicos em programas de avaliação e monitoramento ambiental. Proc. VI Enc. Ecotoxicologia. São Carlos. 3-6 setembro de 2000. p. 30.
- BERGMAN, H. L. & J. S. MEYER. 1982. Complex effluent fate modeling. In: *Environ. Hazard Assessment of Effluents*. (SETAC) 191-205.
- BERTOLETTI, E.; NIPPER, M.G.; PEIXOTO MAGALHÃES, N. A precisão de testes de toxicidade com *Daphnia*. *Ambiente*, v. 6(1), p. 55-59. 1992.
- BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. *Ciência e Cultura*, v.42, n.3/4, p.271-277, 1990.

- BERTOLETTI, E.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; NIPPER, M. G. Toxicidade de efluentes industriais na Grande São Paulo. *Revista DAE*, v. 49, N. 155, P. 63-70, 1989.
- BLY, J.H. Electron beam processing. Yardley, Pennsylvania, 1988.
- BOHRER, M.B. ***Biomonitoramento das Lagoas de Tratamento Terciário do Sistema de Tratamento dos Efluentes Líquidos Industriais (SITEL) do Polo petroquímico do Sul. Triunfo, RS, através da Comunidade Zooplantônica***. 1995. (Tese Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos
- BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; BADARÓ-PEDROSO, C.; OIKAWA, H.; SILVEIRA, C.G.; CHERBAKIAN, E.H.; SANTOS, M.C.F. Radiation processing of wastewater evaluated by toxicity assays. *Rad Phys. and Chem.*, v.57, 507-511. 2000.
- BORRELY, S.I., M.H.O. SAMPA, M. UEMI, N.L. Del MASTRO, C.G.SILVEIRA. Domestic Effluent: Disinfection and Organic Matter Removal of Ionizing Radiation. *Environ. Applic. of Ionizing Rad.* p. 369-380, 1998.
- BORRELY, S.I., A.C. CRUZ, N.L.Del MASTRO, M.H.O. SAMPA, E.S.SOMESSARI. Radiation Processing of Sewage and Sludge. A Review. *Progress in Nuclear Energy*. v 33, No. 1 / 2. p. 3-21. 1998.
- BORRELY, S.I. ***Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons***. São Paulo: 1995. Tese de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- BRANCO, S. M. Depuração biológica das águas residuárias. In: ***Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária***. CETESB/ASCETESB, 1986, 3a. ed. , São Paulo, p. 421-476.
- BRACK, W.; ALTENBURGER R.; ENSENBACH, U.; MÖDER, M.; SEGNER, H.; SCHUURMANN, G. Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of Bitterfeld (Germany) - A contribution to hazard assessment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol* v.37, 164-174, 1999.
- BULICH, A. A. A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process. Biochem. March/April*, 45-47, 1982.
- BURGESS, R.M.; HO, K.T.; MORRISON, G.E.; CHAPMAN, G.; DENTON, D.L. (1996). Marine Toxicity Identification Evaluation (TIE) Phase I - Guidance Document. EPA/600/R-96/054. U.S. Environmental Protection Agency. Narragansett, Rhode Island.
- CETESB (1986). Influência de agentes tóxicos no tratamento de esgotos por via biológica - Processo de lodo ativado. São Paulo, 31p.
- CETESB (1988). Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo, CETESB.
- CETESB L5.018 (1986). Água - Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, Claus, 1876 (Cladóceras, Crustácea). 1986. 27p. (Norma Técnica).
- CETESB L5.227 (1987). Bioensaio de Toxicidade Aguda com *Photobacterium phosphoreum*, Sistema Microtox. (Método de ensaio).
- CETESB (1997). Métodos de Avaliação da Toxicidade de Poluentes a Organismos Aquáticos. Vol 1. (Apostila de Curso - Treinamento Prático Especializado).

- CHAPMAN, P. M.; ROMBERG, G. P.; VIGERS, G. A. Design of monitoring studies for priority pollutants. *Journal Water Pollution Control Federation*, 54 (3): 292-7, 1982.
- CHERBAKIAN, E.H. Informações técnicas sobre a ETE Suzano. Comunicação pessoal. 2000.
- COLEMAN, R. N., QUERESHI, A. A. Comparison of three microbial toxicity screening tests with the Microtox test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v.27, 753-57, 198.
- CAIRNS Jr. , J. Estimating hazard. *Bioscience*, v. 30 (2): 101-7, 1980.
- CHAYCHIAN, M., M.AL-SHEIKHLY, J.SILVERMAN, W.L.McLAUGHLIN. *Rad. Phys. Chem.* v. 53 - 145-150. 1998.
- COLEMAN, R.N., QUERESHI, A.A. Comparison of three microbial toxicity screening tests with the Microtox test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v.27, 753-57, 198.
- COOPER, W.J.; MEACHAM, D.E.; NICKELSEN, M.G.; LIN,K.; FORD, D.B.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. The removal of tri-(TCE) and tetrachloroethylene (PCE) from aqueous solutions using high energy electrons. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, v. 43: 1358-1366, 1993.
- CURRY, R.D.; D. Johns; K. Rathbun; k. Unklesbay. The Nested High-Voltage Generator: An overview of the Technology and Applications. *In: Environ. Applic. Of Ioniz. Rad. Ed.* p.33- 1998.
- DAMATTO, M. *Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade empregando diferentes espécies indicadoras.* (1997). São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; CHERBAKIAN, E.H.; SENA, H.C.; ABE, H.; SCIANI, V. Application of electron beam irradiation combined to conventional treatment to treat industrial effluents. *Rad. Phys. and Chem.* (57), p. 513-518. 2000.
- DUARTE, C.L. *Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes Industriais.* 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- DUTKA,B.J. AND KWAN, K.K. Battery of screening tests approach applied to sediment extracts. *Toxic Assess.* 3:303-314, 1988.
- GEHRINGER, P. ; ESCHWEILER,H.; SZINOVATZ, W.; FIEDLER, R.; STEINER, R.; SONNECK, G. Radiation-induced OH radical generation and use for groundwater remediation. *Rad. Phys. Chem.*, 42(4-6): 711-714, 1993.
- GEHRINGER, P.; GLAZE . *Applied Radiat. Isot.*, v. 43, 9, 1107-1115; In: *Int. J. Rad. Appl. Instrum. Part A*, 1992.
- GEHRINGER, P. ; PROKSCH, E.; ESCHWEILER,H.; SZINOVATZ, W. Oxidation of volatile chlorinated contaminants in drinking water by a combined ozone/electron beam treatment. Proc. Of 10° Ozone World Congress, held in Monaco, 1991.

- GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) 1993. **Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment**. GESAMP Reports and Studies, v. 50.
- GETOFF, N. Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants – State of the Art. **Rad. Phys. Chem.** Vol. 47, No. 4, pp. 581-593, 1996.
- GLAZE W. H., KANG J. W., CHAPIN D.H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science Eng.** v. 9, 335, 1998.
- GHERARDI-GOLDSTEIN, E. ; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P.A.; ARAÚJO, R.P.A.; RAMOS, M.L.L.C. (1990). Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo, CETESB.
- GHERARD-GOLDSTEIN, E., Testes de toxicidade de efluentes industriais. **Ambiente**, v. 2 – 1, p. 33-37. 1988.
- GHERARDI-GOLDSTEIN, E. ; ZAGATTO, P.A; ARAÚJO, R.P.A.; BERTOLETTI, E. Avaliação da toxicidade dos principais despejos industriais da região da ERQ-Suzano, através de ensaios biológicos. **Revista DAE** (132), São Paulo, p. 42-48. 1983.
- GLAZE W. H., KANG J. W., CHAPIN D.H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science Eng.** v. 9, 335, 1998.
- GONÇALVES, A; BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O. Efeito do peróxido de hidrogênio, gerado pela radiólise da água, para organismos aquáticos. Proc.: V. Enc. Nacional de Aplicações Nucleares. Rio de Janeiro, 1999 (em CD).
- HAMILTON, M.A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R.V. (1977). Trimmed Spearman Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol** v. 11, n.7,p.714, 1978.
- HASHIMITO, S.; MIYATA, T.; SUZUKI, N.; KAWAKAMI, W. Decoloration and degradation of an anthraquinone dye aqueous solutions in flow system using an electron beam accelerator. **Rad. Phys. Chem.**, 13: (3): 107-113, 1979.
- KAISER, K.L.E.; PALABRICA, V.S. *Photobacterium phosphoreum*- Toxicity Data Index. **Water Poll. Res. J.**, 26: 3361-3431, 1991.
- KWAN, K.K.; DUTKA, B.J. Simple two-step sediment extraction procedure for use in genotoxicity and toxicity bioassays. **Toxicity assessment: An Int. Journal**, v.5, 395-404 (1990).
- IMHOFF, K. & IMHOFF K. R. , Manual de tratamento de águas residuárias. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1985.
- KU, Y. & WANG, W. The Decomposition Kinetics of Monocrotophos in Aqueous Solutions by the Hydrogen Peroxide – Ozone Process. **Water Environ. Res.**, Vol. 71 (1), p. 18 – 22, 1999.
- LAND, L.L. and HANRAHAN, R.J. Sequential product formation during gamma radiolysis of aqueous benzene solutions. p. 381. 1998 In : **Environ. Applic. Of Ioniz. Rad. Ed.** p. 381-394

- LIMA, J.M.C.; VIEGAS, J. (1998). Avaliação das indústrias do Estado do Rio Grande do Sul, quanto a toxicidade de efluentes, utilizando teste agudo com *V.fischeri* (bactéria marinha luminescente). In: 5º Encontro Brasileiro de Ecotoxicologia, Itajaí, 1998. Anais. Santa Catarina. UNIVALI/CTTMar. p.48
- LOWE Jr.; H.N.; LACY, W.J.; SURKIEWICZ, B.F.; JAEGER, R.F. Destruction of microorganisms in water, sewage and sewage sludge by ionizing radiations. **J. Amer. Water Works Assoc.** v.48(11) p.1363-72, 1956.
- MATTHEWS, S.M., BOEGEL, A.J., LOFTIS, J.A. Radiolytic decomposition of environmental contaminants and site remediation using an electron accelerator. **Remediation**, v. 3(4): 459-481, 1993.
- McKEAN, W. Pulp and paper industry. In: Guthrie, F. E. & Perry, **J. Introduction to environmental toxicology**. North Holland, Elsevier, 1980. Cap. 16, p. 210-24.
- Mc. LAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; Mc. DONALD, J. C.; MILLER, A. Dosimetry for Radiation Processing. Ed. Taylor & Francis, Great Britain. 1989.
- MICROBICS CORPORATION. (1994). Microtox ® M500 Manual. A Toxicity Testing Handbook, Version 3.
- MIT. High energy electron radiation of waste waters liquid residuals. (Technical report). Cambridge, Mass. Dec. 1980.
- MOUNT, D. I. Principles and concepts of effluent testing. In: **Environmental Hazard Assessment of Effluents**. 1986, p. 61-65.
- NICKELSEN, M.G.; D.C. KAJDI; W.J. COOPER; C.N. KURUCZ; T.D. WAITE; F.GENSEL; H. LORENZI H; U. SPARKA. Field Application of a Mobile 20-kW Electron-Beam Treatment System on Contaminated Groundwater and Industrial Wastes. **In: Environ. Applic. Of Ioniz. Rad. Ed. P. 451**
- NIETO, R. **Caracterização ecotoxicológica de efluentes industriais - ferramenta para ações de controle da poluição das águas**. 1998. (Tese Doutorado) São Paulo. Universidade Mackenzie.
- NIPPER, M.G., ROPER D. S., WILLIAMS, E.K., MARTIN, M.L., VAN DAN, L.; MILLS, G.N. Sediment toxicity and benthic communities in mildly contaminated mudflats. **Environ. Toxic. and Chem.** v. 17(3), p. 502-510, 1998.
- PELÁEZ-RODRIGUEZ, M.; PERET, A.M.; MATSUMURA -TUNDISI, T.; ROCHA, O. Análise da qualidade da água e aplicação do índice de proteção da vida aquática (IVA) em duas sub-bacias da Bacia Hidrográfica do Rio Jacaré-Guaçu. In: **Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI**. RIMA Ed., São Carlos. p. 95-114. 2000.
- PIKAEV, A.K. Current state of radiation processing. **Russian Chem. Rew.**, v. 64 (6):569-598, 1995.
- PIKAEV, A.K., L.I.KARTASHEVA, T.P.ZHESTKOVA, T.K.YURIK, V.N.CHLKOV, O.A. DIDENKO, D.K.KIM, Y.KIM, B. HAN. **Mendeleev Commun.**, p.52-53, 1997.
- PONOMAREV, A.V., A.V.BLUDENKO, I.E.MAKAROV, A.K.PIKAEV. D.K.KIM, Y.KIM, B.HAN. **Radiat. Phys. Chem.** v. 49 (4), p. 473-76, 1997.
- PRÓSPERI, V.A. (1993). **Aplicação de testes de toxicidade com organismos marinhos para a análise de efluentes industriais lançados em áreas**

- estuarinas.** São Carlos. 120p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- RACHID, B.R.F.S.; ABESSA, E.C.P.M., ZARONI, L.P. . Ecotoxicidade dos efluentes de esgotos domésticos lançados por emissários submarinos na Baixada Santista, SP. Proc. do VI Enc. de Ecotoxicologia. São Carlos, 3-6 setembro de 2000 p. 115
- RAND, G.M. & PETROCCELLI, S.R. *Fundamental of Aquatic Toxicology*. In: *Introduction to Aquatic Toxicol.* Washington. 1985.
- RAND, G.M., ed (1995). *Fundamental of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment* (2nd ed). Taylor & Francis.
- RADIATION DYNAMICS (RDI). *Electron beam processing*. Sumitomo Heavy Industries, Ltd. s.d.
- RELA, P.R., SAMPA, M.H.O., COSTA, F.E., SCIANI, V. Development of an up-flow irradiation device for electron beam wastewater treatment. Proc. Int. Meet. on Rad. Process. Australia, April, 1999.
- RIBO, J.M.; ZARUK, B.M.; HUNTER, H.; KAISER, K.L.E. Microtox Toxicity Test for Water Samples from the Detroit River. *J. Great Lakes Res.* 11(3): 297-304. 1985.
- RIDENOUR, G.M.; ARMBRUSTER, E.H. Effect of high-level gamma radiation on disinfection of water and sewage. *J. Amer. Water Works Assoc.* p.56. June 1956.
- RODRIGUES, P. F.; BORRELY, S.I.; SAMPA, M.H.O.; SATA, M.I.Z.; VALENT. G.U. (1988). Estudo interlaboratorial utilizando o teste de toxicidade com *Vibrio fischeri* - Sistema Microtox. In: 5^o Encontro Brasileiro de Ecotoxicologia, Itajaí, 1998. Anais. Santa Catarina, UNIVALI/CTTMar.
- SABESP. Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano, ETE SUZANO (Folheto descritivo), s/ data.
- SALIMOV, R. A.; KUKSANOV, N.K.; PETROV, S.E.; SPIRIDONOV, G. A.; IVANCHENKO, O.P. SLUDKIN, KUNDO, N.N.; VANYUSHKIN, B.M. BINP's Accelerators for environmental applications: na industrial installation for wastewater treatment of a surface-active agent. In: *Environ. Applic. Of Ioniz. Rad.*. Cooper. 1998.
- SAMPA, M.H.O.; BORRELY, S.I.; MORITA, D.M. *Treatment of industrial wastewater by electron beam*. Proceedings of Int. Symp. on Applic. of Isot. and Radiat. in Conservation of Environment, held in Karlsruhe, Germany, 9-13 March
- SAMPA, M.H.O.; BORRELY, S.I.; VIEIRA, J.M.; RELA, P.R.; CALVO, W.A.P.; NIETO, R.C.; DUARTE, C.L.; PEREZ, H.E.B.; SOMESSARI, E.R.S. The use of electron accelerator for the treatment of drinking water and wastewater in Brazil. *Radiat.Phys.Chem.*, v. 46(4-6), 1143-1146, 1993.
- SANCHEZ, P.S., SATO M.I.Z.; PASCHOAL, C.M.R.; ALVES, M.N.; FURLAN E.V.. Toxicity assessment of industrial effluents from São Paulo State, Brazil, using short term microbial assays. *Toxicity Assessment: An Int. J.* v. 3, 55-80, 1988.
- SANEAMENTO AMBIENTAL. Poluição Industrial - São Paulo tem mais de 2 mil áreas potencialmente contaminadas. v. 37, p.12-13, 1996.

- SIDNEY WATER CORPORATION. 1996. Ecological and human health risk assessment of chemicals in sewage treatment plant discharges to the Hawkesbury-Nepeal River system.
- SHISHIDA, K.; ECHIGO, S.; KOSAKA, K.; TABASAKI, M.; TAKIGAMI, H.; YAMADA, H.; SHIMIZU, Y, MATSUI, S. Evaluation of advanced sewage treatment processes for reuse of wastewater using bioassays. *Environmental Technology*, v.21; p. 553-560 (2000).
- SILVA, A.Z.; RÖRIG, L.R.; RESGALLA JR. C. Determinação do efeito do esgoto bruto e efluente da estação de tratamento de esgotos do balneário de Camburiú (SC) sobre o crescimento de *Skeletonema costatum* (Baccilariophyceae) . In: Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI. RIMA Ed., São Carlos. p. 427-439. 2000.
- SLATERRY, G.G. 1988. Toxics reduction evaluation. Case-study- operations & management viewpoint (Lesson Learned) PATAPSCO WWTP. Proc. Virginia WPCA, ARL 134-188.
- SOARES, C.H.L.; MOSIMANN, A.L.P. Estudo comparativo da toxicidade de efluentes de indústrias de papel e celulose utilizando parâmetros bioquímicos. In: Ecotoxicologia. p. 463.
- USEPA. 1991. Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I toxicity characterization procedures, 2nd ed. EPA 6007/6-91/0303. Duluth, MN.
- USEPA 1995. Site Technology Capsule HVEA Electron Beam Technology. (EPA/540/R-94 Report).
- WALSH, F. E.; BAHNER, L. H.; HORNING, W. B. Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Série A*, 21: 169-79, 1980.
- WOODS, R.J , PIKAEV, P.A. Applied Radiation Chemistry. Radiation Processing. Wiley Inter Science (1998).
- ZAGATTO, P.A., BERTOLETTI, E., ARAUJO, R.P.A., RAMOS, L.L.C.R., LOMBARDI, C.C., GHERARDI-GOLDSTEIN, E. ; MARTINS, M.H.R.B. Avaliação da toxicidade das águas, sedimentos dos rios e efluentes industriais da região de Cubatão. São Paulo, Relatório técnico CETESB. 1986, 226p.
- ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E.; RAMOS, M.L.L.; GOLDSTEIN, E.G.; SOUZA, H.B., SILVA, E.P. Redução da toxicidade em sistemas de tratamento secundário de despejos líquidos. São Paulo. CETESB, 1990 (Rel. Técnico).
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.; GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERNHARD DE SOUZA, H. Avaliação de toxicidade em sistema de tratamento biológico de afluentes líquidos. *Revista da SABESP*, N. 166, Jul/ago 1992.
- ZELE, S.R. ; NICKELSEN, M.G.; COOPER, W.J.; KURUCZ, C.N.; WAITE, T.D. Modeling kinetics of benzene, phenol and toluene removal in aqueous solution using the high-energy electron-beam process. p.395-
- ZIMEK, Z. and A.G. CHMIELEWSKI. Advanced Accelerator Technology for Environmental Protection In: *Environ. Applic. of Ioniz. Rad.* (1998). p.83