

ELENI STARK RODRIGUES

**Gestão ambiental nos terminais de
armazenagem de produtos químicos
líquidos a granel no Porto de Santos**

Tese apresentada à Faculdade de
Medicina da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências

Programa de: Patologia
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gisela de
Aragão Umbuzeiro

São Paulo

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Preparada pela Biblioteca da
Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

©reprodução autorizada pelo autor

Rodrigues, Eleni Stark

Gestão ambiental de terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos
a granel no Porto de Santos / Eleni Stark Rodrigues. -- São Paulo, 2010.

Tese(doutorado)--Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo.

Programa de Patologia.

Orientadora: Gisela de Aragão Umbuzeiro.

Descritores: 1.Biodegradabilidade 2.Testes de toxicidade 3.*Vibrio fischeri*
4.Terminal químico 5.Reúso 6.Gestão ambiental 7.Ozonização

USP/FM/DBD-306/10

DEDICO

Às minhas filhas (Aline e Camila) e ao meu marido, Sérgio, por serem minha base, meu porto, meus heróis e melhores amigos, hoje e sempre. Cada um de vocês é único e eterno. Obrigada também pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos de minha vida.

*“Alguns autores, pensadores e intelectuais têm manifestado uma real tendência de acreditar que é através da adversidade que podemos crescer. Às vezes parece muito difícil atingir as metas e realizar os sonhos. É preciso considerar o modo como enfrentamos as **adversidades** e as **diversidades** e como buscamos a solução de nossos problemas. Acreditamos que o crescimento pessoal, profissional, seja de ordem individual ou coletiva, tem que passar por uma nova natureza de significação. Não é a adversidade que nos propõem uma nova ordem de valores, mas o entendimento da diversidade que nos habilita a fazer de “um limão uma laranjada”. A solução desses momentos difíceis nunca está no desespero, na revolta e nas atitudes impensadas, mas na inteligência, na serenidade, na coragem, no bom senso dos pensamentos e nas atitudes e, sobretudo, na determinação de vencer.”*

Autores desconhecidos

Agradecimentos

À Universidade de São Paulo - Faculdade de Medicina pela oportunidade deste doutoramento. Ao Prof. Dr. Paulo Saldiva por ter acreditado no meu projeto.

À CETESB, pela disponibilização dos laboratórios e a viabilização logística do projeto, que originou esta tese e todas as oportunidades nesses anos todos.

À Brasil Ozônio por ter disponibilizado equipamentos para os ensaios de ozonização e os representantes dos terminais químicos e das indústrias, que colaboram com informações úteis, permitindo a proposição de medidas de controle.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Gisela de Aragão Umbuzeiro, por todas as oportunidades que me deu nessa longa caminhada científica, desde minha iniciação no Mestrado até o fim do Doutorado. Muito obrigada pela confiança, pelas lições e tenho certeza que esse não será nosso último trabalho juntas, pois temos características em comum, sempre estamos envolvidas em várias frentes.

Ao meu marido pelo apoio, colaboração, ensinamentos em artes gráficas e pela mega e super paciência em toda a jornada da minha tese.

A toda a minha família e a todos os meus amigos, principalmente: Sérgio e Rosana que são como irmãos, pela preocupação, amor e por continuarem presentes na minha vida, pela paciência, incentivo, companheirismo, amizade e carinho incondicional, que definitivamente fizeram a diferença para meu sucesso.

A todos meus colegas da pós-graduação, especialmente: Marcus Mata pela amizade e companheirismo.

A todos os professores da pós-graduação que colaboram para consolidar os conhecimentos técnicos com competência, carinho e dedicação nos seus ofícios.

Aos meus colegas da CETESB da Agência de Santos pelo companheirismo e pelas trocas de conhecimento e amizade em toda minha jornada. E não esquecendo aos que foram transferidos para outras Agências.

Aos convidados para membros na banca de qualificação (Régis, Luiz, Elton, Mitiko, Deovaldo, Lia), que se colocaram a disposição de forma incansável.

Ao Marcelo que também deixou sua colaboração com dicas úteis, ao Prof. Torres que contribui na elaboração do artigo internacional e à Liduvina pela excelente representação administrativa dos assuntos burocráticos junto ao Departamento.

Aos meus colegas da CETESB em São Paulo: Daniela que foi prestativa na diagramação do meu Pôster apresentado no Congresso na França e aos demais que me apoiaram e/ou contribuíram com seus ensinamentos.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e meu crescimento pessoal, que, por descuido, não foram agradecidas nominalmente.

Muito Obrigada

Esta tese está de acordo com as seguintes normas, em vigor no momento da publicação:

Referências: adaptado de International Committee of Medical Journals Editor (Vancouver)

Universidade de São Paulo. Faculdade de Medicina. Serviço de Biblioteca e Documentação. *Guia de apresentação de dissertações, teses e monografias*. Elaborado por Anneliese Carneiro da Cunha, Maria Julia de A. L. Freddi, Maria Fazanelli Crestana, Marinalva de Souza Aragão, Suely Campos Cardoso, Valéria Vilhena. 2ªd. São Paulo: Serviço de Biblioteca e Documentação, 2005.

Abreviaturas dos títulos dos periódicos de acordo com *List of Journals Indexed in Index Medicus*.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas
Lista de Figuras
Lista de Tabelas
Resumo
Summary

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	6
3	REVISÃO DA LITERATURA	8
3.1	Ecotoxicologia	8
3.1.1	Conceito	8
3.1.2	Importância dos Bioensaios	10
3.1.3	Avaliação da Toxicidade	14
3.1.3.1	Testes de Toxicidade Aguda	15
3.1.3.2	Testes de Toxicidade Crônica	15
3.1.4	Seleção de Organismos	16
3.1.5	Métodos para Avaliar a Toxicidade	18
3.1.6	Coleta de Amostras	19
3.1.7	Preservação das Amostras e Preparo de Diluições para Testes de Toxicidade com Organismos Aquáticos	21
3.1.8	Metodologia de Controle de Agentes Tóxicos em Efluentes no Estado de São Paulo	22
3.1.9	Expressão dos Resultados dos Testes de Toxicidade com <i>Vibrio fischeri</i>	23
3.1.9.1	Concentração Efetiva	23
3.1.9.2	Fator de Toxicidade para o Teste com <i>V. fischeri</i>	24
3.1.9.3	Unidade Tóxica	25
3.1.9.4	Faixas de Toxicidade	25
3.1.10	Carga Tóxica	27

3.1.11	Redução de Toxicidade	27
3.1.12	Critérios para Descartes de Efluentes Tóxicos no Corpo Receptor	29
3.1.12.1	Mistura Completa	29
3.1.12.2	Mistura Incompleta	29
3.1.13	Estimativas do Potencial de Impacto Ambiental.....	30
3.1.14	Bioacumulação, Biomagnificação e Genotoxicidade.....	31
3.1.15	Indicação de Uso de Testes de Toxicidade.....	34
3.1.16	Critérios para Avaliação da Redução da Toxicidade e Eficiência dos Sistemas de Tratamentos	36
3.1.16.1	Abordagem Norte-americana	36
3.1.16.2	Procedimento RTA modificado	42
3.1.16.3	Abordagem da Comunidade Européia.....	45
3.1.17	Qualidade Ambiental.....	47
3.1.18	Legislação referente à Toxicidade	49
3.1.18.1	Estado de São Paulo.....	51
3.1.18.2	Estado de Santa Catarina.....	53
3.1.18.3	Estado do Rio Grande do Sul	56
3.1.18.4	Estado do Paraná.....	56
3.1.18.5	Estado do Rio de Janeiro	57
3.1.18.6	Alemanha	58
3.1.18.7	Estados Unidos	58
3.2	Gestão Ambiental de Indústrias e Terminais Químicos e Gestão Portuária.....	59
3.2.1	Programa de Atuação Responsável.....	62
3.2.2	Práticas de Produção mais Limpa.....	63
3.2.3	Sistemas de Gestão Ambiental - Séries ISO 14000	64
3.2.4	Princípios de Sustentabilidade	66
3.2.5	Gestão Ambiental de Efluentes Líquidos nos Terminais Químicos	67
3.2.5.1	Conceito de Poluição.....	67
3.2.5.2	Características e Consequências da Poluição da Água	69

3.2.5.3	Indicadores e Padrões de Emissão e de Qualidade	73
3.2.5.4	Tecnologia para Pré-tratamento e Tratamento de Águas Residuárias	78
3.2.6	Reúso da Água	97
3.2.6.1	Classificação do Reúso da Água	101
3.2.6.2	Tipos de Aplicações de Água de Reúso	101
3.2.6.3	Tecnologia para Tratamento de Água para Reúso	102
3.2.6.4	Legislação específica sobre a Qualidade de Água de Reúso	103
3.2.6.5	CrITÉrios para Determinação da Qualidade da Água para Reúso	110
3.2.6.6	Uso Racional da Água	119
3.2.6.7	Casos de Sucesso de Reúso	120
3.2.6.8	Importância da Cobrança do Uso da Água	120
3.3	Legislação Ambiental	121

4 MATERIAIS E MÉTODOS 125

4.1	Caracterização da Atividade Portuária	125
4.2	Delineamento do Estudo	127
4.3	Localização da Área do Estudo	130
4.4	Coleta, Transporte de Amostras, Análises Físico-Químicas e Ecotoxicológicas	132
4.5	Testes de Ozonização	136
4.6	Análises Estatísticas	136

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 138

5.1	Terminal de Armazenagem de Produtos Químicos Líquidos a Granel	138
5.1.1	Descrição da Instalação de Terminal Químico	138
5.1.2	Principais Produtos Armazenados	139

5.1.3	Principais Equipamentos.....	140
5.2	Gestão de Efluentes Líquidos nos Terminais Químicos.....	146
5.2.1	Evolução do Controle dos Efluentes Líquidos nos Terminais	147
5.2.2	Tipos de Tratamentos e Fontes de Geração de Efluentes: ...	148
5.2.3	Panorama Geral das Características Físico-químicas e Ecotoxicológicas dos Efluentes da Atividade dos Terminais Químicos	149
5.2.4	Cálculo das Cargas Poluidoras e Eficiência de Remoção.....	155
5.2.5	Índice de Biodegradabilidade.....	159
5.2.6	Evolução da Redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio dos Efluentes Tratados.....	161
5.2.7	Evolução da Ecotoxicidade Aguda – <i>Vibrio fischeri</i>	163
5.2.8	Correlação de DQO e Unidade Tóxica do Efluente Final	167
5.2.9	Avaliação Química e Ecotoxicológica de Efluentes de Absorvedor ou Lavador de Gases.....	169
5.2.10	Redução de Efluentes Líquidos com a Evolução do Programa de Controle de Resíduos Industriais	171
5.2.10.1	Resíduos Sólidos: Produtos Fora de Especificação.....	175
5.2.10.2	Alternativa de Destinação dos Efluentes em Sistema Público de Esgoto.....	176
5.2.10.3	Proposta para Testes de Tratabilidade para Tomada de Decisão para Aprovação de EDN em Sistemas Públicos de Esgotos	180
5.2.11	Integração da Avaliação Físico-Química e Ecotoxicológica e da Gestão Ambiental nos Terminais Químicos	182
5.2.12	Outros Programas que Contribuíram para Redução de Geração de Efluentes Líquidos	188
5.2.12.1	Evolução no Programa de Controle de Áreas Contaminadas	188
5.2.12.2	Evolução no Programa de Gerenciamento de Riscos....	192
5.2.12.3	Evolução no Controle da Poluição do Ar	197

5.3	Controle de Águas Pluviais nas Áreas Operacionais e Reúso como Instrumento de Gestão.....	200
5.3.1	Reúso como Instrumento de Gestão.....	200
5.3.2	Premissas Básicas para implantação de Projeto de Reúso ..	202
5.3.3	Sistema de Contenção dos Tanques e de Drenagem	204
5.3.4	Critério para o Controle de Águas Pluviais nas Áreas Operacionais dos Terminais Químicos e Indústrias	205
5.3.5	Características da Qualidade de Água de Sistemas de Contenção Avaliados dos Terminais	205
5.3.6	Características da Qualidade de Água de Sistemas de Drenagem geral de Áreas Operacionais das Indústrias	211
5.3.7	Sistema de Captação de Águas Pluviais e Balanço Hídrico..	214
5.3.8	Dimensionamento do Reservatório de Água de Reúso	215
5.3.8.1	Cálculo da Intensidade de Chuva	216
5.3.8.2	Cálculo da Vazão de Água de Chuva	219
5.3.8.3	Cálculo do Volume do Reservatório de Água de Reúso:	220
5.3.9	Tratamento por Ozonização das Águas Pluviais das Bacias dos Tanques dos Terminais	225
5.3.9.1	Influência nos Resultados de DBO ₅ , DQO e COT	226
5.3.9.2	Resultados de Ecotoxicidade Aguda- <i>Vibrio fischeri</i>	228
5.3.9.3	Coliformes Termotolerantes	229
5.3.9.4	Observação do Efeito sobre a Cor do Efluente	231
5.3.9.5	Alcalinidade	232
5.3.10	O Valor Econômico da Água	233
5.3.11	Incentivos de Reúso de Água	236
5.3.12	Tendência do Reúso de Efluentes e Águas Pluviais	237
5.4	Efluentes Industriais.....	238
5.4.1	Caracterização dos Efluentes das Indústrias Estudadas.....	240
5.4.2	Cálculo da Carga Poluidora e Eficiência de Tratamento	245
5.4.3	Tratamento Terciário: Ozonização – Efluentes Industriais	247
5.5	Dados Comparativos de Carga Poluidora dos Terminais e Indústrias Estudadas	250

6 CONCLUSÕES	252
7 RECOMENDAÇÕES E CONSIDERAÇÕES.....	255
8 ANEXOS.....	258
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	266

Lista de Abreviaturas

ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

ABIQUIM – Associação Brasileira de Indústrias Químicas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ADECE- Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará

ANA – Agência Nacional de Águas

API – *American Petroleum Institute*

CADRI – Certificado de Movimentação de Resíduos Industriais de Interesse Ambiental

CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment*

CE₂₀ – Concentração da amostra que causa efeito agudo (imobilidade) a 20 dos organismos, em %

CE₅₀ – Concentração da amostra que causa efeito agudo (imobilidade) a 50 dos organismos, em %

CENO – Concentração de Efeito não Observado

CER – Concentração do efluente no corpo receptor, em %

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CODESP – Companhia de Docas do Estado de São Paulo

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

CWA – *Clean Water Act*

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio de 5 dias

DER – Diluição do efluente no corpo receptor, em %

DIN – *Deutsches Institut fur Normung*

DQO – Demanda Química de Oxigênio

END – Efluente não doméstico

EPA – *Environmental Protection Agency*

ETE – Estação de Tratamento de Efluente

EUREAU – European Union of National Associations of Water Suppliers and Waste Water Services

FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente/ Rio de Janeiro
FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental/ Rio grande do Sul
FT – Fator de toxicidade
GHS – Globally Harmonized System
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
IAP – Instituto Ambiental do Paraná
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
IMO – *International Maritime Organization*
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPPC- Integrated Pollution Prevention and Control
IQA – Índice de Qualidade de Água
ISO – *International Organization for Standardization*
LEED -- *Leadership in Energy and Environmental Design*
NBR – Norma Brasileira
NPDES – *National Pollutant Discharge Elimination System*
ONU – Organização das Nações Unidas
POA – Processos Oxidativos Avançados
PRUA – Programa de Racionalização do Uso da Água
PVRV – *Pressure Vacuum Relief Valve*
Q_{7,10} – Vazão mínima anual do rio, média de sete dias consecutivos, com probabilidade de dez anos de retorno
QE – Vazão média do efluente,
RTA - *Refractory Toxicity Assessment*
SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SMA – Secretaria do Meio Ambiente/ São Paulo
UFESP – Unidade Fiscal do Estado de São Paulo
UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USGBC – *United States Green Building Council*
USP – Universidade de São Paulo

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema do RTA modificado (Morita, 1993 apud Ferraresi, 2001)	44
Figura 2 – Representação esquemática da relação entre integridade ecológica e integridade física, química e biológica (Barbour et al., 2000)	48
Figura 3 – Interações existentes entre as fontes poluidoras, o solo e as águas subterrâneas (Silva, 2005)	71
Figura 4 – Separador de água e óleo – tipo API	82
Figura 5 – Esquema simplificado de estação de lodos ativados	92
Figura 6 – Tanques de aeração – sistema de lodos ativados	93
Figura 7 – Sedimentador ou decantador secundário.....	94
Figura 8 – Sistema de aeração com ar difuso	95
Figura 9 – Sistema de aeração mecanizada	96
Figura 10 – Proximidades terminal x comunidade x mangue	126
Figura 11 - Localização dos píeres estudados	130
Figura 12 – Alemoa/Santos – Píeres localizados na Alemoa/Santos na margem direita	131
Figura 13 – Píeres Localizados na Ilha Barnabé/Santos na Margem esquerda	131
Figura 14 - Píer localizado no Guarujá na margem esquerda	132
Figura 15 – Vista do luminômetro (a) e suporte para cubetas (b) utilizado nos ensaios de toxicidade	135
Figura 16 – Componentes do sistema de geração de ozônio	136
Figura 17 – Esquema com as operações de um terminal químico no Porto Organizado de Santos.....	139
Figura 18 – Interface entre navio e terminal.....	143
Figura 19 – Desvio ferroviário	144
Figura 20 – Distribuição do número parâmetros e a não conformidade ambiental em relação ao Decreto Estadual nº 8468/76 e	

CONAMA nº 357/05 e sua alteração pela Resolução nº 397/08	152
Figura 21 - Percentuais de amostras não concluídos de DBO ₅ e DQO de afluentes e efluentes nos terminais químicos estudados	154
Figura 22 – Esquema do cálculo da eficiência de tratamento	155
Figura 23 – Análises de DBO ₅ e DQO relativos ao Terminal A no período de 1998 a 2008	156
Figura 24 – Índice de biodegradabilidade obtida pela relação (DBO ₅ /DQO) dos afluentes analisados	160
Figura 25 – Evolução da redução de DBO ₅ do efluente tratado comparado com os quatro primeiros anos do programa.	162
Figura 26 – Evolução da redução da ecotoxicidade aguda (EC ₅₀) dos efluentes tratados para <i>V. fischeri</i> em cada terminal ao longo do período do estudo	164
Figura 27 – Fator de toxicidade dos terminais a partir de 2000	166
Figura 28 - Correlação entre os valores de DQO e unidade tóxica de amostras de efluente final dos terminais químicos avaliados	80 168
Figura 29 – Fluxograma com proposta de gestão dos efluentes líquidos gerados nos terminais químicos	187
Figura 30 – Diagrama esquemático referente à degradação ambiental de áreas	188
Figura 31 – Acidente com explosão no terminal químico na Ilha Barnabé	193
Figura 32 – Curvas referentes aos volumes de águas coletados em função da demanda de água e do volume do reservatório	224
Figura 33 – Índice pluviométrico da cidade de Santos - período de retorno de 25 anos	225
Figura 34 – Resultados de COT com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas	227
Figura 35 – Resultados de Unidade Tóxica com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas	228
Figura 36 – Resultados de Fator de Toxicidade com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas	229

Figura 37 – Evolução na qualidade da cor com diferentes concentrações de ozônio e tempo de contato	231
Figura 38 – Resultados de DBO ₅ dos efluentes tratados da indústria IA e IB, num mesmo sistema ao longo de 10 anos de estudo	243
Figura 39 – Evolução da ecotoxicidade aguda (CE50, 15 min) dos efluentes tratados da Indústria IA e IB num mesmo sistema, ao longo de 10 anos de estudo	244
Figura 40 – Comparação da carga orgânica de terminais e indústrias em termos de DBO ₅	250
Figura 41 – Comparação de cargas tóxicas dos terminais e indústrias estudadas.....	251

Lista de Tabelas

Tabela 1– Classificação de toxicidade aguda adotada para caracterização de lodos (Mantis et al, 2005)	26
Tabela 2 – Procedimentos para rastreamento de substâncias tóxicas (USEPA, 1989).....	39
Tabela 3 – Composição de solução sintética de esgoto (USEPA,1989)	41
Tabela 4 – Limites máximos de toxicidade para efluentes estabelecidos pela Portaria nº 017/02 (Santa Catarina, 2002)	54
Tabela 5 – Padrões de emissão das legislações federal e estadual	76
Tabela 6 – Regulamentação de água de reúso pela USEPA nos EUA USEPA (2004).....	107
Tabela 7 – Compostos químicos e doenças associadas (USEPA, 1999)...	112
Tabela 8 – Limites máximos propostos pela USEPA	117
Tabela 9– Parâmetros analisados com os respectivos métodos utilizados	133
Tabela 10 - Distribuição do número de análises por terminal e indústrias estudadas realizadas nos sistemas de tratamento	134
Tabela 11 – Faixas de valores, médias, número de análises dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos em duas fases do estudo dos terminais	150
Tabela 12 – Carga poluidora dos terminais	159
Tabela 13 – Número de amostras tóxicas por terminal	165
Tabela 14 – Caracterização de água do absorvedor do Terminal H	169
Tabela 15 – Características dos resíduos do Terminal H.....	174
Tabela 16 – Resultados de DQO, DBO ₅ , óleos e graxas e pH do Terminal H	178
Tabela 17 – Caracterização das águas pluviais de um terminal cativo	206
Tabela 18 – Caracterização das águas pluviais (2007) do sistema de drenagem geral (canaletas) e do sistema de contenção dos tanques do Terminal H	208

Tabela 19 – Caracterização das águas pluviais dos sistemas de drenagem de áreas operacionais e do afluente de plantas industriais.....	212
Tabela 20 – Caracterização das águas pluviais dos sistemas de drenagem de áreas operacionais de plantas industriais	213
Tabela 21 – Valores das intensidades de chuvas considerando as equações de chuvas estudadas	218
Tabela 22 – Coeficientes de escoamento superficial	219
Tabela 23 – Volume de água coletada mensal dos terminais	222
Tabela 24 – Resultados dos testes de ozonização realizados nas águas pluviais	226
Tabela 25 – Consumo e custos mensais e totais de água do Terminal H..	234
Tabela 26 – Faixas de valores, médias e medianas dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos obtidos ao longo do período do estudo de 10 anos nas indústrias (IA e IB)	241
Tabela 27 – Cálculo das cargas poluidoras dos efluentes das indústrias em termos de DBO ₅ , DQO, Fenóis e Unidade Tóxica (CE ₂₀ e CE ₅₀)	246
Tabela 28 – Teste de ozonização nos efluentes das Indústrias – IA e IB...	247

Resumo

Rodrigues E.S. ***Gestão ambiental nos terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos a granel no Porto de Santos*** [tese]. São Paulo: Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo; 2010. 270p.

O controle das águas residuárias nas indústrias e nos terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos a granel é uma difícil tarefa, por conta da alta rotatividade e grande variedade de produtos químicos orgânicos armazenados e movimentados em suas atividades. Oito terminais e duas indústrias químicas localizadas no Porto de Santos foram avaliados por 10 anos. Foram realizadas mais de 2.500 análises químicas e ecotoxicológicas em 200 amostras de efluentes brutos e tratados. Nosso principal objetivo foi verificar se o teste de toxicidade aguda usando *Vibrio fischeri* poderia ser utilizado na gestão de águas residuais nas diferentes instalações dos terminais químicos e mostrar o seu papel como instrumento de prevenção a poluição, reduzindo a descarga de substâncias tóxicas persistentes nos ambientes aquáticos. Os índices de biodegradabilidade obtidos pela relação de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) / Demanda Química de Oxigênio (DQO) dos efluentes brutos indicaram que 44% das amostras apresentaram matéria orgânica recalcitrante. Das 86 amostras do efluente final analisadas, 45 (52%) apresentaram resultados tóxicos para o teste com *V. fischeri*. Não houve correlação de DQO e ecotoxicidade, mostrando que efluentes com DQO baixa podem conter substâncias tóxicas com baixa capacidade de degradação. Foi possível recomendar a aplicação das melhores práticas operacionais, incluindo a segregação dos efluentes brutos ou um pré-tratamento com base nos resultados de ecotoxicidade e índice de biodegradabilidade. O reúso de água também foi abordado, indicando fontes e oportunidades de reutilização. Testes de ozonização também foram conduzidos nas águas pluviais dos terminais químicos e nos efluentes tratados das indústrias com resultados promissores. A integração da análise química e ecotoxicológica se mostraram uma excelente ferramenta para gestão de águas residuais nos terminais químicos, permitindo a tomada de decisão rápida para o controle da poluição e a adoção de medidas de prevenção.

Descritores: 1.Biodegradabilidade 2.Testes de toxicidade 3.*Vibrio fischeri* 4.Terminal químico 5.Reúso 6.Gestão ambiental 7.Ozonização

Summary

Rodrigues E.S. *Environmental management of storage terminals of liquid chemicals in bulk at Santos Port* [thesis]. São Paulo: "Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo"; 2010. 270p.

Wastewater control at industries and storage terminals of liquid chemical products in bulk is very difficult task due to the high turnover and great variety of organic chemicals handled and stored in their activities. Eight terminals and two chemical plants located in Santos Port, SP, Brazil had been evaluated for 10 years. More than 2,500 chemical and ecotoxicological analysis were performed in 200 samples of raw and treated effluents. Our main objective was to verify if the acute toxicity test using *Vibrio fischeri* could be used in the wastewater management of those facilities and show its role as a tool for pollution prevention by reducing the discharge of persistent toxic substances in estuarine systems. The indexes of biodegradability obtained by the ratio of Biochemical Oxygen Demand (BOD₅) / Chemical Oxygen Demand (COD) of raw effluents indicated that 44% of the samples presented recalcitrant organic matter. Out of 86 final effluent samples analyzed, 45 (52%) presented toxic result for *V. fischeri* test. No correlation was observed of COD and ecotoxicity, showing that with low COD effluent may contain toxic substances with low degradation capacity. It was possible to recommend the use of best operational practices including segregation of influents or a pre-treatment based on toxicity results and index biodegradability. Water reuse was also discussed indicating sources and opportunities for reuse in these facilities. Ozonisation tests were also conducted on the rain waters collected at the terminals facilities and on the treated effluents of the industries, showing promising results. The integration of chemical and ecotoxicity analysis turned out to be an excellent tool for wastewater management in chemical terminals, allowing rapid decision making for pollution control and prevention measures.

Keywords: 1.Biodegradability 2.Toxicity tests 3.*Vibrio fischeri* 4.Chemical terminal 5.Reuse 6.Environmental Management 7.Ozonisation

1 INTRODUÇÃO

Os impactos da área portuária são decorrentes de numerosas atividades antropogênicas, as quais lançam uma imensa variedade de xenobióticos nas águas, tais como esgotos domésticos, efluentes industriais, material dragado, acidentes químicos, derramamento de óleo, drenagem urbana e agrícola e deposição atmosférica de contaminantes. Essas atividades podem contaminar o ar, o solo, a água e, especialmente, os sedimentos (CETESB, 2001).

A avaliação da qualidade dos efluentes e águas receptoras tem sido realizada pelas agências de proteção ambiental em todo o mundo, e em São Paulo, é realizada pela CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Os parâmetros são comparados aos padrões legais e quando eles não estão em conformidade são estabelecidas medidas de controle, a fim de reduzir a liberação de poluentes nas águas receptoras. Geralmente essas ações são baseadas na análise química de um grupo selecionado de substâncias, que pretende representar as atividades industriais e incluem principalmente metais, parâmetros convencionais como DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), sólidos sedimentáveis, óleos e graxas e alguns compostos orgânicos (São Paulo, 1976, Brasil, 2005).

O tratamento de efluentes é necessário antes de sua liberação no ambiente aquático. Na maioria dos países, a melhor tecnologia disponível e

economicamente viável é recomendada e os efluentes são usualmente monitorados por análises químicas e ecotoxicológicas para avaliação dos riscos ambientais, decorrentes dos descartes em corpos d'água (Power e Boumphrey, 2004; IPPC, 2008; USEPA, 2009a).

Um dos tratamentos mais utilizados nos terminais químicos e indústrias químicas que manuseiam compostos orgânicos voláteis (COV) é o sistema biológico e segundo Metcalf e Eddy (2003) é indicado para as águas residuárias que apresentam sólidos dissolvidos. Fresenius et al. *apud* Mendonça et al. (2009); UNECE (2009) consideram que a relação de $DBO_5/DQO < 0,5$ é indicativo de baixa biodegradabilidade e $DBO_5/DQO \geq 0,5$ indicativo de boa biodegradabilidade das águas residuárias. Metcalf e Eddy (2003), Mendonça et al. (2009) adotam o critério de biodegradabilidade e mencionam que este auxilia na decisão sobre a tratabilidade dos efluentes brutos nos sistemas biológicos, permitindo avaliar eventual presença de matéria orgânica recalcitrante e de substâncias com elevada toxicidade, que podem causar efeito inibitório dos microorganismos no processo biológico (Sapia e Morita, 2003). Mendonça et al. (2009) também recomendam o índice de biodegradabilidade para avaliar a qualidade do efluente tratado. No entanto, a toxicidade de efluentes, também deve ser avaliada para verificar se a presença de matéria eventual recalcitrante pode ou não causar toxicidade para os organismos representativos e/ou acumulação destas substâncias nos sedimentos do corpo receptor.

Nos terminais químicos de granéis líquidos ocorre a manipulação de uma grande gama de produtos químicos, em função da alta rotatividade de

armazenagem dos mesmos, que é intrínseca a atividade, gerando efluentes com miscelânea de contaminantes e, sobretudo, com características variáveis, dificultando a avaliação da eficiência dos sistemas de tratamentos implantados. Nesses casos nem mesmo uma lista de substâncias químicas com padrão definido pode ser adequada, tendo em vista a especificidade e variabilidade de produtos manipulados, tratamento em batelada dificultando a realização de coletas de amostras, antes e após o tratamento, bem como as elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis nos afluentes, que dificultam a conclusão das análises de DBO₅ e DQO.

A utilização dos testes de ecotoxicidade nas ações regulatórias vem crescendo continuamente (USEPA, 1991; WFD, 2000; ECETOC, 2004; USEPA, 2004; REACH, 2006; CCME, 2006; IPPC, 2008; UNECE, 2009). A União Europeia utiliza esses testes com sucesso e acredita que a ferramenta contribui para o programa *WFD (Water Framework Directive)* para atingir e manter boa qualidade ecológica dos corpos d'águas (WFD, 2000; ECETOC, 2004). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) incorporou a avaliação da toxicidade do efluente aos programas como NPDES (*National Pollutant Discharge Elimination System*), que são autorizados pelo CWA (*Clean Water Act*), com padrões e metas de redução com propósito de que não sejam descartados efluentes tóxicos, além de estabelecer que as indústrias devam implantar as melhores tecnologias práticas disponíveis. No Canadá, o CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*) reconhece as vantagens de se estabelecer a abordagem ecotoxicológica em complementação à química, para avaliar a qualidade dos

efluentes e a integridade dos ecossistemas (CCME, 2006), assim como, na Austrália e na Nova Zelândia conforme constante em seus manuais (ANZECC e ARMCANZ, 2000). Power e Boumphrey (2004) mostram as tendências internacionais sobre a utilização de bioensaios na gestão de efluentes e apresentam o estado-da-arte das diferentes abordagens relativas ao uso dos bioensaios e sua regulamentação entre as diferentes jurisdições na União Européia (Reino Unido, Holanda, Espanha, Suécia, Alemanha, Bélgica, Noruega, Espanha, França, Dinamarca), nos Estados Unidos e no Canadá, ressaltando que alguns processos regulatórios estão bem definidos e outros em desenvolvimento.

A legislação brasileira (BRASIL, 2005) incorporou o uso de testes de ecotoxicidade e os efluentes devem ser testados, utilizando organismos aquáticos, antes de serem liberados para as águas receptoras. Cada estado define as condições e os testes que serão necessários. O Estado de São Paulo, desde 2000, vem utilizando a avaliação ecotoxicológica em ações de controle. O nível de toxicidade do efluente final aceitável depende da vazão da descarga e do corpo receptor. Em ambientes marinhos e estuários este cálculo é baseado na dispersão da descarga na água e, neste caso, é necessário determinar a zona de impacto na coluna d'água, que é aceita pela agência reguladora e, normalmente é avaliada caso a caso (CETESB, 2009a). Esta é uma abordagem muito boa, mas não leva em conta a possível acumulação de substâncias recalcitrantes no sedimento e biota, que com o tempo, podem causar efeitos deletérios no ecossistema aquático. Portanto, ações preventivas tomadas nas instalações industriais são muito

importantes, para reduzir a toxicidade das descargas, contribuindo com a proteção do meio aquático numa base em longo prazo.

2 OBJETIVO

Os objetivos deste estudo foram:

- ⊙ Verificar se o teste de toxicidade aguda com o *Vibrio fischeri* poderia ser utilizado na gestão de águas residuais de oito terminais de armazenagem de produtos químicos, um terminal de lavagem de contêineres e duas indústrias localizadas no Porto Organizado de Santos, SP, conjuntamente com os resultados das determinações físico-químicas realizadas em atendimento a legislação ambiental. Além disso, mostrar o seu papel como instrumento de prevenção a poluição para melhorar a sua caracterização e impedir a descarga de substâncias tóxicas persistentes no estuário.
- ⊙ Propor melhores práticas operacionais e melhores tecnologias práticas disponíveis focadas na segregação dessas águas residuárias, visando à redução de sua toxicidade, tornando-as tratáveis em sistemas biológicos, bem como indicar as possibilidades de reutilização de água nas instalações estudadas e de tratamentos para melhorar a qualidade das mesmas e a ampliação das finalidades de uso.
- ⊙ Apresentar as ações corretivas e preventivas adotadas nos terminais químicos ao longo do período de estudo, mostrando a evolução da gestão ambiental nos diferentes meios ou ambientes (ar, água, solo).

- ⊙ Verificar a viabilidade técnica e econômica da ozonização para melhorar a qualidade das águas pluviais dos terminais e redução da toxicidade aguda dos efluentes tratados das indústrias.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ecotoxicologia

3.1.1 Conceito

A ecotoxicologia é uma ciência que envolve uma série de áreas de pesquisa em que os mecanismos observados nos ecossistemas, são resultantes de combinações de um infinito número de processos, os quais podem ser observados desde os níveis de estrutura atômica e molecular até níveis mais altos de interação biológica (Fernícola et al., 2003).

A toxicidade ou ecotoxicidade pode não ser o resultado da ação de apenas uma substância isolada, mas da interação e magnitude de vários agentes presentes num determinado ambiente. Assim o termo ecotoxicidade foi definido pela primeira vez pelo Prof. Jouany (França), em 1970, como sendo um fator capaz de perturbar o equilíbrio existente entre os organismos e o seu meio ambiente.

A *Toxicologia Ambiental* e a *Ecotoxicologia* são termos que os autores têm empregado para descrever o estudo científico dos efeitos adversos causados aos organismos vivos pelas substâncias químicas liberadas no ambiente. Há uma tendência em utilizar a expressão *Toxicologia Ambiental* somente para os estudos dos efeitos diretos das substâncias químicas ou xenobióticos ambientais sobre os seres humanos e o termo *Ecotoxicologia*

apenas para os estudos dos efeitos desses compostos sobre os ecossistemas. Chasin e Pedrozo (2003) ressaltam que essa visão é equivocada, pois, os seres humanos não estão isolados de seu ambiente natural, eles estão no topo de muitas cadeias alimentares e há poucos ecossistemas nos quais a espécie humana não está envolvida.

De maneira geral, utiliza-se o termo *Toxicologia Ambiental* para a área da *Toxicologia* em que se estudam os efeitos nocivos causados pela interação de agentes químicos contaminantes do ambiente – água, solo, ar – com organismos humanos, enquanto *Ecotoxicologia* é empregado para relacionar os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e na interação como ambiente.

Definir Ecotoxicologia requer uma visão mais ampla do que a simples avaliação dos efeitos das substâncias sobre os organismos (Zagatto, 2006).

No Brasil, observa-se que o ecossistema aquático tem sido o mais estudado. Dentre outras pesquisas realizadas se destacam os testes ecotoxicológicos com organismos aquáticos e terrestres, biomarcadores e os efeitos de contaminantes físicos, químicos e biológicos.

O estudo ecotoxicológico possibilita o rastreamento da presença dos tóxicos nos compartimentos, avaliando-se o comportamento e o destino das substâncias no meio ambiente e nos organismos (mobilização, degradação, acumulação e biomagnificação desses agentes), bem como permite avaliar a extensão do risco e subsidiar a tomada de decisão na adoção de medidas

de remediação no que concerne a sua pertinência, eficiência e eficácia, etc. (Fernicola et al., 2003). Os autores acrescentam ainda que a conexão da *Ecotoxicologia* com as *Ciências do Ambiente* vai muito além das expectativas, adentrando de forma vigorosa o próprio campo *das Ciências da Saúde*.

3.1.2 Importância dos Bioensaios

O uso descontrolado da água levou à poluição e à preocupação com os recursos hídricos, em escala mundial, resultando em muitas regiões em escassez de água de boa qualidade para o consumo humano e outros usos indispensáveis (abastecimento público, industrial, agropecuário).

As contribuições remanescentes de contaminantes ou poluentes que chegam aos corpos d' águas são devidas à grande diversidade de novas substâncias que estão sendo introduzidas no mesmo (Zagatto, 1992). Ainda que haja redução de seus contaminantes, esses formam misturas complexas, que podem causar efeitos deletérios sobre o homem e a biota (Pietrapiana et al., 2002).

Todavia, é complexo e oneroso estimar o dano que uma determinada substância específica possa causar aos organismos e ainda a dificuldade em identificá-la e quantificá-la com exatidão, principalmente quando a atividade for uma indústria química ou terminal químico, onde há manipulação de uma grande gama de substâncias químicas e, portanto, não seria suficiente conhecer a toxicidade de cada substância isolada presente no efluente.

Sobretudo, devem ser levados em conta os efeitos sinérgicos (efeito combinado de dois contaminantes que é muito maior do que a soma dos efeitos individuais), antagônicos (quando os efeitos de dois contaminantes, aplicados juntos, interferem um no outro ou interferem com outro contaminante que coexiste no meio), de potenciação (quando o contaminante tem efeito tóxico somente quando é aplicado com outro contaminante) e de adição (quando o efeito combinado de dois contaminantes individuais é igual à soma dos efeitos dos contaminantes individuais). Dada a complexidade das questões envolvidas, não se dispõe ainda de explicações claras sobre os efeitos causados por tais interações. A exposição da biota a misturas de contaminantes pode levar a interações toxicológicas resultantes da exposição a dois ou mais contaminantes, acarretando uma resposta biológica quantitativamente e qualitativamente diferente da esperada pela ação dos contaminantes isolados (Rand et al., 1995).

Os parâmetros de soma ou indicadores globais, como a DQO a DBO e o COT contribuem de forma restrita para a solução do problema. Os resultados de análise química não permitem uma avaliação dos efeitos das substâncias sobre os seres vivos, enquanto que, os resultados de análise ecotoxicológica mostram se as substâncias químicas isoladas ou em forma de misturas são nocivas e, como e onde manifestam seus efeitos (Knie e Lopes, 2004).

Os sistemas de tratamentos convencionais nem sempre são eficientes para redução da toxicidade (Bertoletti, 1989). Eckenfelder (1989) concluiu

que o carvão ativado utilizado para tratamentos de efluentes, satura primeiramente com a redução da matéria orgânica do que atuando para a redução da toxicidade do meio. A combinação de sistemas de tratamento muitas vezes é necessária para o controle efetivo de determinadas fontes.

Os ensaios ecotoxicológicos complementam as análises químicas por considerar interações bióticas e abióticas e medem as frações biodisponíveis dos contaminantes para o ambiente através da simulação, em campo ou em laboratório. Estes produzem uma resposta para os organismos aquáticos selecionados similares àqueles correspondentes em meio natural. Sob essa perspectiva, o resultado do teste de toxicidade auxilia tanto no diagnóstico como no estabelecimento de limites permissíveis de substâncias químicas que podem estar presentes no ecossistema, ou seja, concentrações em que a biota não é afetada (Aragão e Araújo, 2006).

O bioensaio com a bactéria luminescente tem sido aplicado com sucesso pela CETESB, o órgão de proteção ambiental no Estado de São Paulo, desde 1986, para avaliar a qualidade dos efluentes industriais, águas de superfície, amostras de solo e do sedimento, sendo considerada uma importante ferramenta na avaliação da eficiência das ações de controle e prevenção da poluição (Umbuzeiro e Rodrigues, 2004).

Na legislação do Estado de São Paulo não há critérios e/ou padrão de emissão para ecotoxicidade para as fontes que descartam os efluentes líquidos tratados no sistema estuarino, enquanto que para o lançamento em rios, os resultados podem ser correlacionados, através do critério estabelecido pela Resolução nº SMA – Secretaria do Meio Ambiente - 3, de

22/02/2000 (São Paulo, 2000), considerando a vazão do efluente e do corpo receptor. O critério adotado para sistemas estuarinos é baseado em estudo de dispersão. Nesses casos são usados modelos matemáticos onde são adotadas várias premissas para geração dos dados na avaliação da dispersão dos efluentes no corpo receptor e se aceitam áreas de impactos muitas vezes de forma arbitrária.

A utilização dos ensaios ecotoxicológicos é um instrumento muito importante para investigação de presença de substâncias tóxicas tanto na avaliação da qualidade de afluentes e de efluentes tratados. Dentre os bioensaios, o teste com *V. fischeri* oferece vantagens com a rapidez de resposta, permitindo a tomada de decisão em apenas 15 minutos.

Ainda que haja avaliação de parâmetros físico-químicos deparamo-nos na falta de definição de padrão de emissão de várias substâncias nas legislações. A análise química ainda é limitada, apesar da evolução tecnológica da instrumentação analítica e da acreditação das metodologias se consegue identificar ou isolar algumas substâncias, diante da imensidão que são lançados no mercado, sem o conhecimento prévio de seus impactos ambientais.

Contudo, a conformidade ambiental não só se restringe a verificação da qualidade dos efluentes descartados deverá também atender concomitantemente a qualidade da água do corpo receptor. Os padrões de lançamento contemplam concentrações máximas permitidas de algumas substâncias, baseadas na eficiência dos tratamentos de efluentes. Todavia, nem sempre o seu atendimento ao padrão de lançamento é suficiente,

podendo não atender ao padrão de qualidade do corpo receptor (Umbuzeiro e Lorenzetti, 2009). Essa condição por vezes ocorre quando há variações dos volumes das descargas de efluentes e da vazão do corpo receptor que fica sujeita as variações em épocas de estiagem.

Umbuzeiro et al. (2010) mencionam que os critérios de qualidade de água variam em função do uso e devem ser prioritariamente definidos com base na relevância de cada agente químico, das espécies a serem protegidas e dos cenários de exposição escolhidos, que variam de região para região. Os autores acrescentam ainda que a falta de informações toxicológicas sobre um determinado composto, impossibilita a avaliação de risco que os seres humanos ou a biota estão sujeitos, mesmo que haja exposição.

3.1.3 Avaliação da Toxicidade

Os testes de toxicidade ou ensaios ecotoxicológicos possuem como objetivo avaliar os danos causados a organismos aquáticos do meio que se quer proteger. Por exemplo, organismos representativos da biota aquática são submetidos a várias concentrações de uma ou mais substâncias tóxicas, durante um determinado período de tempo (Pawlowsky, 1994).

A forma qualitativa também pode ser usada, sendo que, para amostras sem diluição o resultado deve ser expresso como tóxico ou não tóxico.

Os testes com organismos podem ser divididos em dois tipos:

3.1.3.1 Testes de Toxicidade Aguda

O efeito agudo é definido como sendo uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo que pode se manifestar num período de até 96 horas, dependendo do organismo teste (Rand, 1985). Normalmente, estes efeitos são observados nos efluentes contendo elevadas concentrações de poluentes e se descartados podem causar efeitos deletérios a organismos de diferentes níveis tróficos no meio aquático (Bassoi, Nieto, Tremaroli, 1990).

Devido à facilidade de execução, curta duração e baixo custo, os ensaios de toxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos e, portanto, constituem a base de dados ecotoxicológicos.

3.1.3.2 Testes de Toxicidade Crônica

O efeito crônico é definido como sendo a resposta a um estímulo que continua por um longo tempo, onde esses períodos podem durar parte ou todo o ciclo de vida dos organismos aquáticos (Zagatto et al., 1992).

Geralmente, os efeitos crônicos são subletais e são observados no ambiente quando as concentrações do agente tóxico permitem a sobrevivência dos organismos, mas, no entanto, causam distúrbios em suas funções biológicas, tais como na reprodução, desenvolvimento, crescimento e maturação (Goldstein, 1988). Esses efeitos são detectados e mensurados nos testes de toxicidade crônica, onde o seu resultado é dado pela

concentração máxima do agente tóxico, que não causa o efeito observado no teste (CENO), isto é, a maior concentração do poluente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo, na sobrevivência e reprodução dos organismos-testes, durante um determinado tempo de exposição dos mesmos (CETESB, 1990).

Os efeitos crônicos podem surgir quando os organismos são submetidos, por um longo período, a baixas concentrações de poluentes tóxicos que se encontram em efluentes líquidos, sendo estes tratados ou não (Zagatto et al., 1992).

3.1.4 Seleção de Organismos

Rand e Petrocelli (1995) concluíram que as espécies diferem de um ecossistema para outro em quantidade e diversidade. A seleção deve ser frequentemente baseada em considerações sobre o local específico do problema a ser solucionado. Não existe uma espécie que atenda a todos os quesitos para todos os ecossistemas.

Slooff et al. (1986) analisaram uma grande base de dados em bibliografias referentes à testes de toxicidade, considerando uma espécie ou várias espécies. O estudo permitiu concluir que os testes com várias espécies não conduziram a resultados muito diferentes daqueles obtidos com uma espécie. Assim, não houve evidência de que prognósticos de efeitos tóxicos baseados em testes com uma espécie não sejam confiáveis. Os autores ainda mencionam que não haveria motivos para propor testes

mais elaborados e mais caros como ferramentas para avaliações de riscos rotineiros.

Segundo Umbuzeiro e Rodrigues (2004), para que os testes de toxicidade forneçam resultados confiáveis e, que traduzam realmente o estado do efluente é necessário que o cultivo e a manutenção de organismos-testes em laboratório sejam efetuados de maneira adequada.

Dezotti (2008) considera que a localização dentro da estrutura e funcionamento das biocenoses, a distribuição da espécie, o conhecimento da biologia, hábitos nutricionais e fisiologia, a estabilidade genética e uniformidade das populações, a manutenção e cultivo em laboratório, a disponibilidade, a sensibilidade constante e o tipo de teste são alguns critérios para a seleção de organismos-testes.

Os organismos-testes mais usados atualmente são: bactérias luminescentes – *Vibrio fischeri*; microcrustáceos (tais como as conhecida como pulga d' água); algas e peixes.

Bulich (1982), na década de 70, iniciou os estudos sobre a avaliação da toxicidade aguda em efluentes industriais, usando a bactéria luminescente denominada *Vibrio fischeri*. A bactéria marinha *Vibrio fischeri*, anaeróbica facultativa é utilizada em testes de toxicidade já padronizados (ISO, 2007). Essas bactérias, se em condições ambientais favoráveis emitem luz naturalmente. A luminescência está diretamente ligada à capacidade vital e ao estado metabólico da célula, ou seja, uma substância tóxica que produz variações, por exemplo, na parede ou membrana celular, no sistema de

transporte dos elétrons causam rapidamente, uma diminuição da bioluminescência (Pelosi e Massimo, 2003).

As concentrações de poluentes às quais a bactéria *Vibrio fischeri* é sensível são em geral similares às observadas com outros organismos aquáticos (Qureshi, 1982; Curtis, 1982; Dezwart e Slooff, 1983; Ribo e Kaiser, 1983; Greene et al., 1985; Tarkpea et al., 1986; Nacci et al., 1986; Maas-Diepeveen e Van Leeuwen, 1988; Dutka e Kwan, 1988; Xu et al., 1990; Bulich et al., 1990; Munktrick et al., 1991; Fort, 1992; Zhao, 1993; Kaiser, 1993; Kaiser et al., 1994; Kaiser, 1998) *apud* Umbuzeiro e Rodrigues (2004).

3.1.5 Métodos para Avaliar a Toxicidade

As normas da CETESB, ABNT, EPA, ISO e as normas DIN apresentam métodos padronizados disponíveis para avaliar a toxicidade a organismos aquáticos.

A avaliação da toxicidade, normalmente, se inicia com a utilização dos métodos mais rápidos e de baixo custo e, dependendo da necessidade de dados mais precisos, em função da pesquisa da influência de outros fatores são aplicados testes complementares (CETESB, 1990).

Rand e Petrocelli (1985) mencionam que os testes de toxicidade só devem ser utilizados quando os procedimentos de ensaio já foram validados. Além disso, sugerem que a espécie utilizada seja sensível e ecologicamente representativa do ambiente; que o teste seja o mais realístico possível; de

fácil realização, através de interpolação gráfica e análise estatística; que os dados obtidos sejam úteis para avaliação de risco e, que os resultados possam predizer, com maior exatidão possível, os efeitos ambientais de determinado poluente ou a mistura dos mesmos. Além disso, acrescentam que os ensaios podem ser realizados em condições controladas em laboratório ou em campo.

Os bioensaios com *Vibrio fischeri* são padronizados por normas internacionais como a alemã DIN 38412L 34/341 e a ISO 11348-3 (ISO, 2007). No Estado de São Paulo, é padronizado pela Norma Técnica CETESB L5.227, elaborada em 1987 e revisada em 2001. De acordo com Umbuzeiro e Rodrigues (2004), a CETESB, o órgão ambiental do Estado de São Paulo foi pioneira na implantação desse ensaio no Brasil, principalmente no controle de efluentes industriais, desde 1986. Atualmente, esse ensaio é acreditado pelos laboratórios da CETESB junto ao INMETRO de acordo com a Norma NBR/ISO 17025 (ABNT, 2005).

3.1.6 Coleta de Amostras

Bassoi, Nieto e Tremaroli (1990) reportam que a amostragem dos efluentes é de suma importância, pois as avaliações das características, e dos efeitos potenciais do efluente se baseiam em informações obtidas a partir de uma amostra.

Como as vazões nas indústrias podem variar em decorrência de mudanças de ciclo de atividades, ocasionando alterações nas concentrações

de substâncias e nos volumes das águas, a decisão quanto ao tipo de amostragem, se composta ou simples, dependerá do conhecimento prévio do processo industrial, do tratamento adotado e também dos objetivos que terão os resultados dos testes de toxicidade (CETESB, 1990).

Nos casos onde há recepção de grandes volumes de água pluvial oriundas de áreas operacionais e, quando acrescida aos demais efluentes pode ocasionar certa diluição, reduzindo a concentração final desses parâmetros, obtendo-se assim resultados que não refletem a condição dos efluentes gerados de fontes mais representativas.

De acordo com Bassoi, Nieto e Tremaroli (1990) quando se pretende avaliar a toxicidade do efluente, geralmente é utilizada a amostra composta de tempos variáveis, pois esta aproxima os resultados dos testes a valores médios de toxicidade. As amostras simples traduzirão desde valores mínimos até máximos de toxicidade dos efluentes, tratados ou não, dependendo da frequência e periodicidade da coleta. Essa amostragem é adotada quando se requer um custo mais baixo, pois não necessita de muitos equipamentos, sendo que a operação é facilitada e o tempo gasto é curto. Os efluentes que mais indicados para este tipo de amostragem são os lançados em regime intermitente, os provenientes de tratamento com tempo de detenção maior que quatorze dias, e os efluentes onde a variação da toxicidade é conhecida (CETESB, 2009a).

Quando o despejo não flui continuamente, como é o caso de descargas de terminais químicos, se recomenda que se utilize a amostragem composta. A amostragem simples pode mascarar as condições extremas de

um descarte. Além disso, nos terminais químicos faz-se necessário avaliar quais foram as fontes de contribuições de efluentes mais recentes no sistema de tratamento, a fim de identificar eventuais substâncias responsáveis pela toxicidade aguda e orientar a necessidade de promover segregação desses efluentes.

3.1.7 Preservação das Amostras e Preparo de Diluições para Testes de Toxicidade com Organismos Aquáticos

A armazenagem das amostras deve ser realizada de maneira adequada. De forma a não ocasionar alterações nas características da mesma, sendo que para preservá-la não deverão ser usados aditivos.

Independente do tipo da amostra, se esta é composta ou simples, deve ser acondicionado em frascos limpos de polietileno, polipropileno ou de vidro neutro ou borossilicato (CETESB, 1990, 2009a, b). Segundo Bassoi, Nieto e Tremaroli (1990) o volume deverá ser de acordo com a necessidade que o teste exige, por exemplo, para peixes é de 20 litros, *Daphnia*, 1 litro e para *V. fischeri*, 30 ml, sendo que o frasco deverá ser totalmente preenchido com a amostra para evitar a entrada de ar. A análise deve ser realizada num período que não exceda 24 horas, contadas a partir do início da coleta. Caso não seja possível, a amostra deverá ser mantida em temperatura inferior a 10°C, sem congelamento, no entanto, se o teste não for realizado em 48 horas, a amostra deve ser congelada a -18 °C por até 60 dias (ABNT, 2006).

Para o teste com *V. fischeri*, a água de diluição é constituída por uma solução de NaCl 2% (ABNT, 2006), a qual proporciona condições de vida às bactérias (Knie e Lopes, 2004) e a concentração máxima testada de uma amostra é de 82%.

3.1.8 Metodologia de Controle de Agentes Tóxicos em Efluentes no Estado de São Paulo

O controle e a avaliação de agentes tóxicos existentes em efluentes líquidos têm sido feitos, abordando substâncias específicas, ou através do efluente como um todo (Monitor, 1986). O controle através de substâncias específicas é feito, a partir dos padrões de lançamento de substâncias estabelecidas pela legislação estadual e federal, adotando os valores mais restritivos estabelecidos no Artigo 18 do Decreto nº 8468/76 (São Paulo, 1976) e no Artigo 34 da Resolução CONAMA nº 357/05 (Brasil, 2005) e sua alteração na Resolução CONAMA nº 397/08 (Brasil, 2008).

Para que o controle de poluição das águas seja eficaz deveriam ser levadas em consideração as inúmeras substâncias que são descartadas aos corpos d'água pelas indústrias. Todavia, estabelecer padrões de lançamento para cada substância e considerando a dificuldade de identificá-las e detectá-las nos efluentes é analiticamente e economicamente inviável. Os poluentes tóxicos presentes nos efluentes possuem características complexas, além disso, as atividades biológicas proporcionadas pela biota aquática podem relacionar-se com outros componentes, tornando impossível

a identificação de uma única substância como responsável por um determinado efeito (Monitor, 1986).

A análise química de compostos tóxicos específicos tem o mérito de determinar o nível mais preciso de alguns contaminantes, todavia não indica a presença de todos os compostos químicos que podem provocar toxicidade no ambiente estudado. Aliado ainda que alguns aditivos químicos podem não ser informados na ocasião do licenciamento ambiental, ficando, portanto o plano de monitoramento elaborado pelo órgão de proteção ambiental prejudicado, se baseado nessa abordagem.

O controle do efluente como um todo consiste em usar o parâmetro toxicidade como uma única variável, que pode ser realizada com testes de toxicidade, onde organismos aquáticos, representativos dos corpos d'água onde são lançados os efluentes são submetidos a várias concentrações do efluente. Os efeitos causados sobre os organismos testes são analisados, efeitos estes que já traduzem o resultado final das ações aditivas, antagônicas e sinérgicas das substâncias biodisponíveis que os compõem (Zagatto, Bertolletti, Goldstein, 1988).

3.1.9 Expressão dos Resultados dos Testes de Toxicidade com *Vibrio fischeri*

3.1.9.1 Concentração Efetiva

Os resultados dos testes com *V. fischeri* podem ser expressos de maneira qualitativa (tóxico ou não tóxico) ou quantitativa de um efeito agudo, para *Vibrio fischeri*, causado por agentes tóxicos são dados através da concentração efetiva inicial (CE₂₀ e CE₅₀), determinada por método estatístico, onde a concentração do poluente causa efeito deletério, após determinado tempo de exposição é expressa em mg L⁻¹ ou % da amostra teste.

Para a bactéria *Vibrio fischeri*, a CE₅₀ (ou também chamada de concentração de inibição, CI₅₀) representa a concentração de uma substância capaz de inibir 50% da produção de luz. O resultado do ensaio também pode ser expresso em CE₂₀, que é a concentração da amostra que causa inibição de 20% da luz emitida pelo microrganismo. Quanto menores os valores de CE₅₀ ou CE₂₀ mais tóxica é a amostra analisada.

3.1.9.2 Fator de Toxicidade para o Teste com *V. fischeri*

O resultado do efeito tóxico pode ser expresso em fator de toxicidade (FT), o qual corresponde à menor diluição da amostra na qual não se observa inibição de luz inferior a 20 % dos organismos – testes, ou seja, a qual corresponde a menor diluição da amostra que não cause efeito tóxico aos organismos, num tempo de exposição determinado.

Segundo Knie e Lopes (2004), para as bactérias luminescentes, o FT é o primeiro valor do fator de diluição onde a porcentagem de inibição da luminescência é inferior a 20%.

As formas de diluição podem se apresentar nas seguintes proporções de 1:2 (50% de amostra e 50% de água de diluição); 1:4 (25% de amostra e 75% de água de diluição); 1:8 (12,5% de amostra e 87,5% de água de diluição), e assim sucessivamente até a última diluição desejada. Quanto maior é o valor de FT mais tóxico é o efluente.

3.1.9.3 Unidade Tóxica

Como a CE_{50} ou CE_{20} é uma unidade de medida inversa, ou seja, quanto maior o valor de CE_{50} , menos tóxico é o efluente, para facilitar a compreensão das informações, esse valor pode ser transformado numa unidade de medida direta, chamada de unidade tóxica (UT), que é calculada dividindo-se 100 pela CE_{50} ou CE_{20} . Assim, quanto maior a UT, maior é a toxicidade do efluente.

3.1.9.4 Faixas de Toxicidade

As amostras avaliadas com o bioensaio (*Vibrio fischeri*) podem ser comparadas usando faixas de toxicidade.

Mantis et al. (2005) adotaram o sistema de classificação de toxicidade (TCS), proposto pela Persoone em 1999, considerando quatro classes de ecotoxicidade aguda para caracterizar o lodo de um sistema de tratamento de efluentes domésticos (Tabela 1):

Tabela 1– Classificação de toxicidade aguda adotada para caracterização de lodos (Mantis et al, 2005)

UT	Classificação	Toxicidade Aguda
$UT \leq 1$	Classe 1	não tóxico
$1 < UT \leq 10$	Classe 2	tóxico
$10 < UT \leq 100$	Classe 3	muito tóxico
$UT > 100$	Classe 4	extremamente tóxico

Com o objetivo de harmonizar esses sistemas de classificação vem sendo desenvolvido pela ONU (Organização das Nações Unidas) o sistema GHS (*Globally Harmonised System of Classification and Labelling*), que preconiza a classificação de perigos à saúde humana e ao meio aquático. As categorias de perigo, os símbolos e palavras para sinalizar este perigo de substância foram padronizados e harmonizados e formam um sistema integrado de comunicação de perigo (UNECE, 2009). O GHS classifica a toxicidade aguda para o ambiente aquático em três classes ou categorias: Classe 1 (substâncias que apresentarem toxicidade aguda com concentrações (C) $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$): como extremamente tóxico; Classe 2 ($1 < C < 10 \text{ mg L}^{-1}$): muito tóxico e Classe 3 ($10 < C < 100 \text{ mg L}^{-1}$): tóxico e concentrações superiores $\geq 100 \text{ mg L}^{-1}$ são considerados praticamente não tóxicos. Para a classificação de misturas ou quando há dados de ensaios de toxicidade para organismos aquáticos, é recomendada a classificação de acordo com os critérios descritos para substâncias, mas apenas para toxicidade aguda. Essas classes ou categorias são baseadas em resultados de ensaios com peixes, crustáceos e algas/plantas (UNECE, 2009).

Já para toxicidade crônica, a classificação é realizada em categorias e, também leva em conta a solubilidade, bioacumulação, biodegradabilidade, entre outros critérios, que se encontram detalhados no manual (UNECE, 2009).

3.1.10 Carga Tóxica

É definida como sendo a contribuição tóxica de cada efluente para um corpo receptor. A carga tóxica é obtida através do resultado da multiplicação da vazão do efluente pela sua toxicidade (UT), sendo que um valor máximo de vazão pode ser usado para o cálculo, quando se deseja simular situações críticas, no entanto é recomendada a utilização de uma vazão média. O resultado da carga tóxica pode ser expresso em UT. L/s.

O conhecimento das cargas tóxicas numa bacia hidrográfica é fundamental para identificar quais são as indústrias, que mais contribuem como fonte de poluição hídrica e também auxilia na priorização de programas de controle de poluição, selecionando as que representam, por exemplo, 90% dessas cargas (curva ABC) e na recuperação dos ecossistemas aquáticos.

3.1.11 Redução de Toxicidade

Por meio de tratamentos convencionais é possível atingir uma significativa redução da toxicidade nos efluentes (Pawlowsky,1994). Mesmo assim pode surgir a toxicidade remanescente, a qual pode estar em

desacordo com os parâmetros de qualidade da água, ocasionando danos a vida aquática. Segundo Bassoi, Nieto e Tremaroli (1990) algumas medidas podem ser adotadas para que ocorra uma diminuição na toxicidade em uma indústria, entre elas estão às alterações de matérias-primas utilizadas, de produtos auxiliares e na mudança de processo. Nieto (2001) avaliou a eficiência de redução de toxicidade de efluentes em várias categorias industriais e verificou que 66,7% apresentaram efeitos tóxicos, podendo causar impactos nos recursos hídricos.

Bertolleti (1989), Nieto (2001), Knie e Lopes (2004) verificaram que em alguns casos há variação na intensidade dos efeitos tóxicos de efluentes de mesma categoria industrial.

Na maioria das vezes tal alteração está associada ao diferencial dos processos produtivos e até mesmo nos procedimentos operacionais de cada planta industrial. Para uma investigação efetiva deve ser efetuado um estudo mais detalhado, focando o processo industrial, e, observando-se quais são os agentes químicos envolvidos no processo produtivo, presentes nas matérias primas, reagentes ou produtos, ou ainda adição de coadjuvantes, etc., em todas as operações, inclusive no sistema de tratamento.

Após o levantamento adequado de todas as características operacionais do processo e do sistema de tratamento dos efluentes e a adoção de medidas e os ajustes pertinentes deve ser realizada uma nova caracterização físico-química e biológica dos afluentes e dos efluentes tratados e o cálculo da carga poluidora para verificar a efetiva redução da toxicidade.

De acordo com Bassoi, Nieto e Tremaroli (1990) pode ser necessário adotar a ausência de toxicidade. Esse critério é adotado diretamente para o efluente, sendo que o órgão de proteção ambiental, dependendo das características do efluente ou do corpo receptor, pode estabelecer a ausência de toxicidade no efluente, antes deste ser lançado no ambiente.

A ausência de toxicidade aguda seria a meta ideal para o descarte de efluente em corpos d'águas, especialmente aos já impactados por contaminação pretérita, onde não há capacidade de suporte para receber contribuições adicionais de poluentes.

3.1.12 Critérios para Descartes de Efluentes Tóxicos no Corpo Receptor

3.1.12.1 Mistura Completa

Quando o efluente, logo após ser despejado no rio, se dispersa totalmente nas águas atingindo rapidamente as margens do corpo receptor, denomina-se de mistura completa. Nesta situação, é estabelecido um limite máximo admissível de toxicidade no efluente, para evitar efeitos agudos ou crônicos a organismos aquáticos que por ali passarem (CETESB, 2009a).

3.1.12.2 Mistura Incompleta

A mistura incompleta se dá quando lançado o efluente no corpo receptor, após a diluição inicial, ocorre a dispersão lenta e não uniforme ao longo da extensão do rio, podendo esse efluente se concentrar em regiões de remanso ou acompanhar apenas uma das margens do rio (CETESB, 2009a). Quando ocorre este tipo de mistura, é necessário estabelecer uma zona de mistura, onde esta é definida como sendo a área do corpo receptor ou volume d'água, situado imediatamente à jusante do despejo (CETESB, 2009a). A partir dos limites da zona de mistura, todos os parâmetros estabelecidos pelos órgãos de controle devem ser atendidos, respeitando também o padrão de qualidade, que implica também na avaliação da concentração do poluente no corpo receptor.

3.1.13 Estimativas do Potencial de Impacto Ambiental

Essa avaliação informará se o corpo receptor sofrerá impacto e a gravidade do impacto e, se esse nível de gravidade é aceito ou não (Pawlowsky, 1994).

A Resolução da Secretaria do Meio Ambiente – SMA nº 3 (São Paulo, 2000) preconiza: “considerando eventuais interações entre as substâncias no efluente, este não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com as relações que fixam a toxicidade permissível”.

Através da equação 1 pode ser calculada a diluição ou concentração do efluente no corpo receptor, em percentual:

$$DER = \frac{QE}{QE+Q_{7,10}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

DER = diluição do efluente no corpo receptor, em %

QE = vazão média do efluente

$Q_{7,10}$ = Vazão mínima anual do rio, média de sete dias consecutivos, com probabilidade de dez anos de retorno.

Em ambientes marinhos e estuarianos, a DER deverá ser estimada com base no estudo de dispersão do efluente no corpo receptor (CETESB, 2009a).

3.1.14 Bioacumulação, Biomagnificação e Genotoxicidade

O problema da contaminação dos oceanos é amplificado pelo fato da maioria das atividades humanas estar concentrada em regiões costeiras. Os contaminantes que causam maior preocupação são aqueles que possuem persistência ambiental, biodisponibilidade, tendência de biomagnificação na cadeia trófica e efeitos tóxicos (Moura et al., 2008).

A bioacumulação define-se como sendo um processo onde organismos vivos acumulam, ao longo de seu tempo de vida, quantidades progressivamente maiores de substâncias tóxicas. As substâncias são absorvidas diretamente do meio ambiente, pois estas possuem maior

facilidade em serem absorvidas pelos organismos vivos do que serem liberadas pelos mesmos para o meio (Rand e Petrocelli, 1985).

A biomagnificação é a transferência de algumas substâncias diretamente ao longo da cadeia alimentar de um organismo para outro, fazendo com que grandes quantidades de agentes tóxicos sejam depositadas em seres, que estão no topo da cadeia alimentar. Este processo pode ocasionar danos à saúde dos seres humanos (Rand e Petrocelli, 1985).

Os processos de bioacumulação e biomagnificação potencializam os efeitos tóxicos de algumas substâncias, sendo que estas vão se acumulando nos organismos vivos. Quanto maior o tempo de exposição dos seres vivos ao poluente maior será a concentração desta substância tóxica acumulada no organismo.

Por exemplo, esses dois processos podem ser observados quando o mercúrio é encontrado no meio ambiente aquático, onde este é levado ao sedimento de fundo de rios, lagos e oceanos. Estando num ambiente anaeróbio, as bactérias produzem Metilmercúrio, que é solúvel e muito tóxico, onde é absorvido pela biota, desde o plâncton até organismos maiores. Assim, peixes de grande porte, os quais são o receptáculo preferível do Metilmercúrio apresentam em seu tecido adiposo, concentrações elevadas de mercúrio, proporcionando prováveis danos à saúde dos seres humanos que os ingerirem (Moura et al., 2008).

A genotoxicidade é considerada como um bioindicador ou biomarcador de grande relevância no Brasil, a qual vem sendo utilizada largamente na

avaliação dos sedimentos contaminados, objetivando indicar a saúde dos ecossistemas e também fornecer informações importantes relacionados à saúde humana (Rand e Petrocelli, 1985). Nos sedimentos da Baixada Santista, os resultados do teste de Ames detectam a presença de compostos mutagênicos, possivelmente da categoria dos HPAs- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos constantes no relatório de 2006 de qualidade das águas e do sedimento do sistema estuarino. A Resolução CONAMA nº 344/04 estabelece diretrizes gerais e procedimentos para a avaliação do material dragado visando o gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras. De acordo com o estudo realizado nas águas do estuário de Santos (Kummrow et al., 2006) as análises químicas e o teste de mutagenicidade indicaram que, além dos HPAs, outros compostos mutagênicos estão presentes nessas águas.

As substâncias persistentes são normalmente as causadoras dos processos de bioacumulação, biomagnificação e mutagenicidade. Em termos de persistência, uma classificação da periculosidade das substâncias pode ser considerada em três categorias: não degradáveis, semidegradáveis e degradáveis, mas essas não são absolutas. Substâncias tóxicas não degradáveis são aquelas que permanecem tóxicas, virtualmente em qualquer combinação, com alguns metais, arsênio, cádmio, cromo e mercúrio. Substâncias semidegradáveis são as que, em condições normais, se degradam muito vagorosamente em compostos menos perigosos. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os compostos clorados estão incluídos nessa categoria. Substâncias tóxicas degradáveis são aquelas que

se transformam rapidamente em composto volátil ou menos perigoso na presença de oxigênio, luz solar ou bactéria (Rand e Petrocelli, 1985).

3.1.15 Indicação de Uso de Testes de Toxicidade

Os testes ecotoxicológicos são aplicados também para avaliar a sensibilidade relativa aos organismos aquáticos para um determinado agente tóxico e para determinar a qualidade de água e as concentrações seguras de agentes químicos para preservação da vida aquática. Além disso, são utilizados na avaliação da eficiência de diferentes métodos de tratamento para efluentes industriais em termos ecotoxicológicos. Para tanto é necessário obter resultados da toxicidade antes e após o tratamento (Metcalf e Eddy, 2003).

No controle de descartes de efluentes, o mais adequado é conhecer a toxicidade do efluente final, isto é, o que é efetivamente despejado no corpo receptor, tendo sido este já submetido a tratamento ou não (Monitor, 1986). A avaliação por meio da eficiência de remoção de toxicidade ou da matéria orgânica não dá garantia do controle efetivo dos efluentes descartados. Todavia, tem sua relevância para verificação das metas de segregação dos efluentes brutos e a evolução da redução da toxicidade.

O monitoramento através de bioensaios torna possível obter um controle direto dos efluentes lançados nos corpos hídricos, onde, inicialmente deve ser realizada a avaliação da toxicidade aguda, subaguda ou crônica com organismos e células, e em seguida é levado em

consideração as populações ou o ecossistema global para verificar as transformações dos poluentes tóxicos na água, ao longo do tempo (5 e Levin,1985).

Na década de 90, em geral, no Estado de São Paulo, os testes de toxicidade eram utilizados para se detectar a presença de poluentes tóxicos presentes nos efluentes industriais (CETESB, 1990).

Os bioensaios são recomendados não só para estudos com amostras ambientais, como também para a classificação de produtos químicos e resíduos sólidos, avaliação das águas subterrâneas antes e após a remediação, avaliação de um determinado efluente sobre a viabilidade de tratamento em sistemas de lodos ativados, investigando a sua toxicidade ou os riscos que esses produtos impõem ao ambiente.

Segundo Knie e Lopes (2004), os ensaios com as bactérias *Vibrio fischeri* vem sendo utilizados, desde os anos 70, para determinar a toxicidade de solos e sedimentos, além de meios aquáticos.

Munikittrick et al. (1991) compararam a sensibilidade dos bioensaios com *Vibrio fischeri* com outros organismos e verificaram que os testes foram mais sensível para produtos químicos orgânicos que para inorgânicos.

Rodrigues e Pawlowsky (2007) analisaram o extrato solubilizado dos resíduos de classe IIA e IIB, comparando os FT característicos de cada atividade industrial. Os autores concluíram que os dois organismos-testes (*Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*) se mostraram bastante similares, sendo que a bactéria *Vibrio fischeri* foi a mais sensível para um número maior de amostras de extrato solubilizado e para todas as amostras de drenados.

Spósito (2006) utilizou testes de toxicidade para avaliar alternativas de pré-tratamento de ENDs (Efluentes Não Domésticos) em sistemas públicos de esgotos, objetivando avaliar a presença de substâncias refratárias e tóxicas nos efluentes tratados.

Katsoyiannis e Constantini (2007) utilizaram testes de toxicidade aguda com *V. fischeri* (LUMIstox) e concluíram que estes são ferramentas úteis complementando as análises químicas para a avaliação do risco potencial de descargas de efluentes domésticos e de lodos.

3.1.16 Critérios para Avaliação da Redução da Toxicidade e Eficiência dos Sistemas de Tratamentos

3.1.16.1 Abordagem Norte-americana

A USEPA regulamentou, em 1978, por meio do Programa Nacional de Pré-Tratamento, os primeiros critérios para pré-tratamento. Em 1982, foi criado o critério de limites locais e em 1989 foi implantado o *Refractory Toxicity Assessment* (RTA) como complementação dos programas de redução de toxicidade de efluentes nos sistemas de tratamento público de esgotos (USEPA, 1989). Em 1999, foi criado um manual contendo orientações para avaliações de toxicidade de afluentes e efluentes do sistema público de esgotos intitulado “*Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants*” (USEPA, 1999). O manual fornece orientações para utilização das avaliações de toxicidade nos

programas de redução da toxicidade de efluentes de estações de tratamento de esgotos públicos.

A USEPA (1989) desenvolveu dois programas para redução da toxicidade do efluente final de estações de tratamento de águas residuárias: um destinado para ao efluente das ETE e o outro às águas residuárias industriais (programa destinado a identificar as linhas e os produtos químicos com potencialidade de causar toxicidade no efluente final da indústria, efetuado nas seguintes etapas: definição de metas e objetivos; coleta de informações de dados sobre o sistema de tratamento adotado; avaliação da toxicidade dos produtos químicos utilizados no processo industrial; otimização do sistema de tratamento de águas residuárias; identificação das fontes de toxicidade e implementação de tecnologias de redução da toxicidade (USEPA, 1989).

Um dos objetivos principais do programa vem sendo a identificação das fontes de toxicidade contribuinte à ETE exigido pela USEPA, visando atender o *National Pollutant Discharge Elimination System* (NPDES) que inclui o método RTA com descrição das seguintes etapas:

➤ **Coleta de dados e informações:** Avaliação dos dados históricos de toxicidade do efluente final da ETE e da eficiência da ETE; das descargas industriais e os dados do monitoramento dos sistemas de pré-tratamento.

- **Avaliação do desempenho da ETE:** São efetuados os ajustes necessários para corrigir as eventuais deficiências do sistema que podem ser responsáveis pela toxicidade.

- **Identificação da toxicidade:** Nessa etapa são utilizados vários procedimentos para identificação das possíveis causas responsáveis pela toxicidade, realizando-se os bioensaios antes e depois de cada procedimento para identificar o tipo de poluente. Na Tabela 2 são apresentados os procedimentos mais usuais na fase de identificação dos compostos tóxicos:

Tabela 2 – Procedimentos para rastreamento de substâncias tóxicas (USEPA, 1989).

Procedimentos	Compostos Tóxicos Associados
Aeração	Compostos voláteis
Filtração	Partículas em suspensão
Aeração/ajuste de pH	Amônia ou Sulfeto de Hidrogênio
Adição de agente redutor (Tiosulfato de Sódio)	Oxidantes e alguns metais pesados
Coluna C18 SPE de extração da fase sólida	Compostos orgânicos apolares
Resina trocadora de íons	Compostos inorgânicos (metais pesados)
Adsorção em carvão ativado	Compostos de difícil degradação ou não biodegradáveis
Zeólitas	Amônia e alguns metais pesados
Peneiras moleculares	Classificação dos compostos segundo o peso molecular

Fontes: U.S.E.P.A., 1989

➤ **Avaliação das fontes de toxicidade**

Para tanto (USEPA, 1989) recomenda o procedimento do RTA que consiste em tratar as amostras em reatores aeróbios em batelada em bancada de laboratório, adotando as mesmas características operacionais do sistema de tratamento em estudo e posteriormente a avaliação da toxicidade dos efluentes tratados. O protocolo foi inicialmente destinado a ser utilizado pelos municípios como uma ferramenta para monitoramento das

fontes de toxicidade nos sistemas de captação de esgoto. O protocolo foi dividido em duas séries:

Na primeira etapa são coletadas as amostras de águas residuárias industriais e do sistema de coleta e transporte de esgotos para localizar as regiões e fontes prioritárias responsáveis pela toxicidade. As amostras são tratadas em reatores (1,5 L) com a utilização de biomassa que consiste nas seguintes misturas em reatores (1,5 L):

✓ Reatores com água residuária, esgoto sintético e biomassa não tóxica.

O resultado indica a toxicidade refratária da água residuária;

✓ Reatores com água residuária, efluente primário e biomassa não tóxica. O resultado indica a toxicidade das duas contribuições na ETE;

✓ Reatores com efluente primário e biomassa não tóxica. O resultado permite avaliar o impacto da mistura da água residuária. Na condição de diminuição da toxicidade do afluente da ETE (efeito antagônico) ou aumento de toxicidade (efeito aditivo).

A USEPA (1989) recomenda a seguinte composição da solução de esgoto sintético, constante na Tabela 3:

Tabela 3 – Composição de solução sintética de esgoto (USEPA,1989)

Componente	Concentração (mgL ⁻¹)
Peptona	32
Extrato de carne	22
Uréia	6
NaCl	1,4
CaCl ₂ . 2 H ₂ O	0,8
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	0,4
KH ₂ PO ₄	3,5
K ₂ HPO ₄	4,5

Além disso, USEPA (1999) também recomenda que seja avaliada previamente a toxicidade do lodo ativado da ETE e caso a toxicidade for maior que a do afluente à ETE sugere a utilização de biomassa de uma ETE que não apresente toxicidade ou culturas sintéticas. Recomenda-se a utilização de lodo ativado da linha de retorno da ETE, por apresentar-se mais denso, facilitando o ajuste de sólidos em suspensão voláteis. A utilização de nutrientes e ajuste de pH podem também ser necessários para uma boa tratabilidade nos reatores. Alertam também que a adição de produtos pode acarretar toxicidade à amostra devendo ser realizados os testes de toxicidades.

Os cálculos dos volumes da biomassa, esgoto sintético a ser adicionados em cada um dos reatores e o tempo dos testes encontram-se detalhados no manual USEPA, 1999 e Ferraresi, 2001.

Na segunda fase, USEPA (1999) recomenda coletar informações adicionais sobre as contribuições de descargas industriais à ETE. Para tanto, são realizadas várias diluições do efluente industrial em estudo para determinar a toxicidade que não acarrete impacto adicional à ETE. Para tanto, são utilizados sete reatores com as seguintes simulações (três reatores com diluições diferentes: água residuária industrial e esgoto sintético; três reatores com diluições diferentes com água residuária industrial e efluente primário e um reator com efluente primário).

Após a obtenção dos resultados de toxicidade são então definidas as etapas de seleção e implementação de tecnologias para a redução da toxicidade e o monitoramento. Para a escolha da tecnologia é realizado um estudo de custo e benefício adotando-se critérios técnicos e econômicos, seja na estação como no pré-tratamento das descargas industriais, ou seja, na determinação de limites locais quando as fontes de toxicidade são conhecidas. O programa prevê monitoramento visando o atendimento dos limites impostos pelo NPDES seja como meta de redução, ou seja, como limite local.

3.1.16.2 Procedimento RTA modificado

A abordagem do RTA foi evoluindo com o tempo e foi se adequando para utilização em outras finalidades. Além do acompanhamento de toxicidade, o protocolo do RTA tem sido usado para determinar a

compatibilidade de descargas em sistemas públicos de esgotos e para estabelecer limites de toxicidade aguda.

O procedimento envolve o tratamento de amostras de águas residuais industriais em reatores em bancada de laboratório, onde são simuladas as condições operacionais da ETE em estudo e, são consideradas as mesmas concentrações de sólidos em suspensão (SSV) e OD do tanque de aeração. A capacidade dos reatores é de 2 L e o período do teste passou a ser igual ao tempo de detenção hidráulico do tanque de aeração da ETE, ao invés da utilização da relação A/M igual à relação nominal da ETE.

Para realização do teste do RTA modificado é recomendado à utilização de operação de três reatores, conforme o esquema desenhado por Morita em 1993 *apud* Ferraresi (2001) na Figura 1.

- ✓ O primeiro é o controle representado por lodo ativado e o afluente à ETE;
- ✓ O segundo reator é simulado com a adição da água industrial na ETE, mantendo-se a mesma quantidade de lodo ativado do primeiro reator e observando-se os volumes de afluente à ETE e da água residual industrial proporcional às vazões entre a vazão máxima do efluente industrial e a mínima da ETE;
- ✓ O terceiro reator pode ser usado como uma duplicata de um dos reatores ou a simulação de outras combinações de interesse, para avaliar a variação de cargas máximas que podem ser adicionadas à ETE ou ainda a simulação com um pré-tratamento (físico-químico ou biológico).

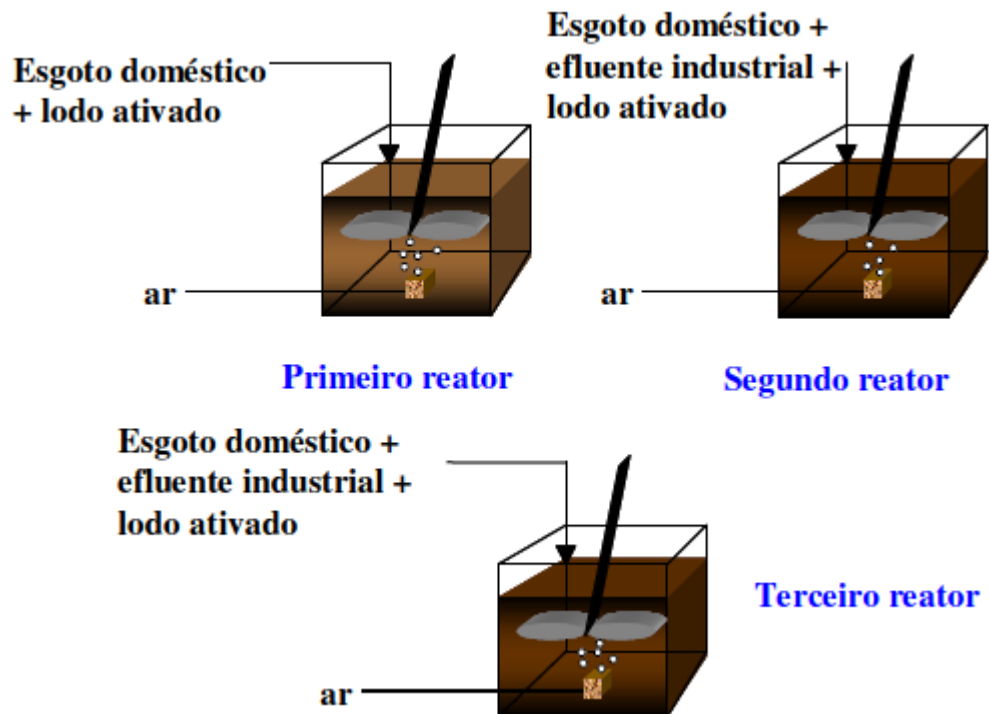


Figura 1 – Esquema do RTA modificado (Morita,1993 apud Ferraresi, 2001)

Os cálculos dos volumes a serem adicionados nos reatores, tais como a quantidade de lodo da linha de retorno (biomassa), volume de esgoto doméstico e do despejo industrial encontram-se detalhados no manual USEPA, 1998 e Ferraresi, 2001.

Ao término dos testes, ocorre a sedimentação da biomassa e são retiradas amostras dos lodos e dos sobrenadantes, que são filtrados e efetuados os testes de toxicidade aguda ou crônica e a comparação dos

resultados do reator de controle com os reatores contendo as combinações das águas residuárias.

A quantidade de água residuária testada nos reatores em batelada deve ser representativa mantendo-se a relação entre as vazões de água residuária e o afluente à ETE, podendo o volume ser aumentado na ordem de 10 vezes (Ferraresi, 2001) ou de acordo com o objetivo do teste.

Podem ser utilizados testes de toxicidade aguda ou crônica nos ensaios do RTA. Os mesmos organismos devem ser utilizados nos testes de toxicidade em todas as etapas para possibilitar a comparação entre os resultados.

3.1.16.3 Abordagem da Comunidade Européia

Power e Boumphrey (2004) mencionam sobre a regulamentação do uso de bioensaios em alguns estados membros da União Européia e destacam que os países europeus, não aplicam testes para avaliação da qualidade do efluente em uma base rotineira de regulação, com exceção da Alemanha. Mas, acrescentam que vários países pretendem implementá-los. A gestão ambiental dos efluentes na maioria dos países é focada na adoção da melhor tecnologia prática disponível e condições específicas para proteger determinados corpos d'águas.

Power e Boumphrey (2004) relatam que vários estudos específicos de investigação e caracterização de efluentes industriais para fins de monitoramento e de licenciamento têm sido conduzidos com a abordagem

ecotoxicológica nos países integrantes da comunidade europeia. Todavia, a regulamentação ainda está pautada em protocolos e programas com diferentes metas e critérios. Em geral são realizados testes de toxicidade aguda e crônica nos países (Bélgica, Dinamarca, Reino Unido, Irlanda do Norte) e na Alemanha, França, Holanda e Suécia também incluíram a mutagenicidade. Esses países comumente fazem uso dos seguintes organismos: peixes, invertebrados, bactérias, algas, plantas.

Dalzell et al. (2002) relatam que a Comunidade Europeia utilizou cinco métodos rápidos para a avaliação de toxicidade de lodos ativados como matriz de prova. Os testes escolhidos foram: inibição por nitrificação, respirometria, ATP- luminescência por Adenosina Trifosfato, inibição enzimática e *V. fischeri*. Os quatro primeiros foram escolhidos em função da ligação com os processos de tratamento de lodos ativados e a bactéria luminescente – *V. fischeri* foi selecionada como um padrão para avaliar a sensibilidade aos demais resultados, por conta da sua idoneidade, representatividade e confiabilidade de sua resposta. Os resultados demonstraram que o bioensaio *V. fischeri* foi em geral o mais sensível frente às amostras testadas de lodos ativados. Segundo Dalzell et al. (2002), o bioensaio *V. fischeri* também foi escolhido como um padrão de controle de qualidade para referência em outros três países da comunidade europeia.

A respirometria utilizada em sistema de lodo ativado consiste na realização de ensaios onde se avalia os parâmetros tais como DBO, DQO ou TOC e medindo as depleções de oxigênio dissolvido.

3.1.17 Qualidade Ambiental

Nos Estados Unidos, em 1972, por meio do *Clean Water Action*, foi instituída a restauração e manutenção da integridade das águas contra agentes físicos, químicos e biológicos. Os programas de monitoramento biológicos têm sido desenvolvidos com diferentes finalidades, tais como: vigilância do estado ecológico, proteção e restauração dos ecossistemas; diagnóstico de problemas ambientais específicos; avaliação dos impactos (antes e depois de uma fonte poluidora, a montante ou a jusante de uma perturbação) e a avaliação dos procedimentos e metas de gestão ecológica ou padrões de qualidade; tendências em longo prazo para detectar diferentes impactos e, a análise da eficácia das ações de reabilitação. USEPA recomenda que as agências reguladoras devam se empenhar para integrar as três abordagens (integridade física, química e biológica), já que cada uma tem as suas respectivas capacidades e limitações. Para proteção da saúde humana deve ser prevista a avaliação de compostos químicos específicos.. Já no contexto de avaliação ambiental para preservação da vida aquática, somente a utilização de parâmetros químicos não dá conta, pois a biodisponibilidade dos tóxicos numa descarga não é conhecida e as interações entre tóxicos (por exemplo, aditividade, antagonismo) não são medidos ou contabilizados. Barbour *et al.* (2000) representaram por meio de um diagrama a sobreposição dos três principais componentes: integridade física, química e biológica para a avaliação adequada da integridade ecológica, conforme Figura 2.

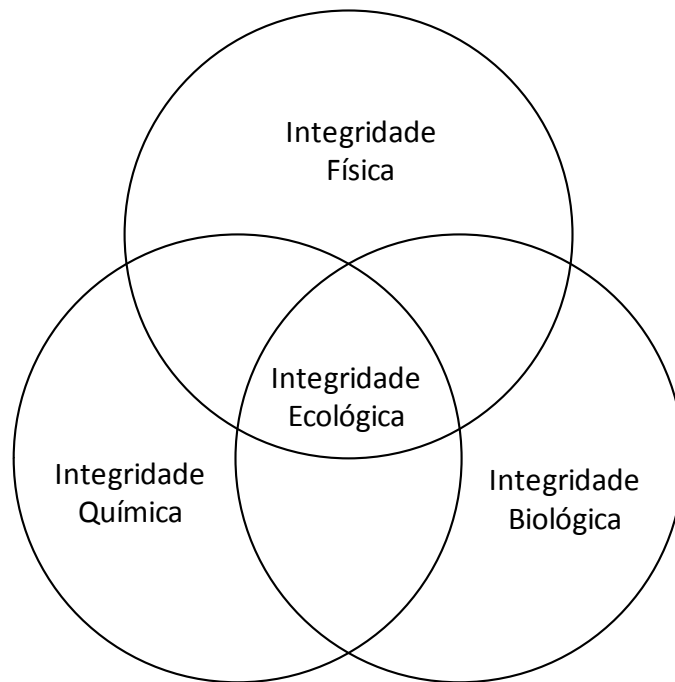


Figura 2 – Representação esquemática da relação entre integridade ecológica e integridade física, química e biológica (Barbour et al., 2000)

O Reino Unido (UK), assim como parte da União Européia (UE) exigem que os países definam o estado ecológico das suas águas superficiais em relação à situação de condição natural "referência" até 2015 (WFD, 2000).

No Canadá (CCME, 2006), o Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente reconhece as vantagens da criação de parâmetros biológicos (bioensaios) para complementar os parâmetros químicos e toxicológicos para avaliar a qualidade do ambiente e a integridade dos ecossistemas. Dentre os programas em destaque é o da qualidade ambiental que são utilizadas para definir os níveis de exposição aceitável de vários contaminantes no ar, na água, nos sedimentos, no solo, tecidos e várias outras matrizes. É ressaltado que os agentes químicos podem ser

considerados como estressores, baseados em níveis de exposição que protejam os residentes biota (incluindo os humanos), e também como níveis admissíveis de substâncias químicas que não alteram a composição química da integridade de um ecossistema. Comenta-se ainda das limitações em somente confiar nos parâmetros físico-químicos para avaliar a sustentabilidade ecológica, pois esse considera uma única resposta e, portanto, não pode contabilizar os impactos cumulativos, a partir de descargas químicas contendo uma mistura de compostos que podem acarretar mudanças físicas no ambiente. A integridade biológica é definida como a capacidade de apoiar e manter em equilíbrio um conjunto de organismos com diversidade de espécies comparável ao do habitat natural da região.

No contexto da avaliação ambiental deve ser atentado que quanto maior for a complexidade e o risco potencial de uma fonte, maior é a necessidade do uso de um conjunto de parâmetros, que garantam a proteção do meio ambiente em estudo. Os bioensaios devem ser considerados como complementares, ao invés de substituir os parâmetros físico-químicos.

3.1.18 Legislação referente à Toxicidade

No Brasil, o controle de toxicidade é referenciado na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 357/2005, a qual estabelece uma classificação para os corpos d'água em doces, salinas e

salobras, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes (Brasil, 2005).

No Parágrafo único do Art. 7º consta que “Eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não nesta Resolução, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida”.

O Art. 8º descreve em seu § 3º que “A qualidade dos ambientes aquáticos poderá ser avaliada por indicadores biológicos, quando apropriado, utilizando-se organismos e/ou comunidades aquáticas”.

A resolução CONAMA 357/05 (Brasil, 2005) e suas alterações definem critérios de ecotoxicidade nos seus Artigos 14,15 e 16 (águas doces); 18 e 19 (águas salinas); 21 e 22 (águas salobras). O Art. 21 considera que as águas salobras de classe 1 (que é caso das águas dos sistemas estuarinos de Santos) deverão atender as seguintes condições e padrões da qualidade de água: *“a) não verificação de efeito tóxico crônico a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido.”*

O Art. 34 em seus parágrafos 1º e 2º dispõem em relação ao padrão de emissão de efluentes:

§ 1º - “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”.

§ 2º - “Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente”.

No âmbito das legislações estaduais, alguns estados estabelecem critérios e padrões de toxicidade para lançamento de efluentes, citados como segue:

3.1.18.1 Estado de São Paulo

Por meio da Diretoria Plena da CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental foi aprovada a implementação do controle ecotoxicológico de efluentes no Estado de São Paulo, por meio da Resolução SMA nº 3 (São Paulo, 2000), que estabelece no seu Art. 1º - *“Além de atenderem ao disposto na Lei 997/76, que institui o Sistema de Prevenção e Controle de Poluição do Meio Ambiente, com regulamentação aprovada pelo Decreto nº 8468/76 no seu Art. 18 e, considerando eventuais interações entre as substâncias no efluente, este não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor”*.

A Resolução SMA nº 3 (São Paulo, 2000) define relações que determinam a toxicidade permissível como mostra a equação 2:

$$DER \leq \frac{CE_{50} \text{ ou } CL_{50}}{100} \quad (2)$$

Onde:

DER é a diluição do efluente no corpo receptor, em % e representada pela seguinte equação 3:

$$DER = \frac{\text{Vazão Média do Efluente} \times 100}{\text{Vazão Média do Efluente} + Q_{7,10} \text{ do corpo receptor}} \quad (3)$$

CE₅₀ = concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% dos organismos aquáticos, em um determinado período de tempo, em %;

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

Ainda, nos parágrafos 1º; 2º e 3º do Artigo acima referenciado desta Resolução dispõe:

§ 1º - *“Os organismos utilizados nos testes de toxicidade, assim como os métodos de ensaio, serão definidos pela CETESB, através de normas técnicas específicas”.*

§ 2º - *“Os limites de toxicidade são estabelecidos para cada efluente, podendo ser reavaliados pela CETESB, desde que a entidade responsável pela emissão apresente estudos sobre toxicidade do efluente a pelo menos três espécies de organismos aquáticos, variabilidade da toxicidade ao longo do tempo e, dispersão do efluente no corpo receptor”* (São Paulo, 2000).

§ 3º - *“Em ambientes marinhos e estuarinos, a DER deverá ser estimada com base no estudo de dispersão do efluente no corpo receptor”.*

3.1.18.2 Estado de Santa Catarina

A FATMA - Fundação do Meio Ambiente por meio da Portaria nº 017/02 de 18 de abril de 2002 implantou o parâmetro de toxicidade na caracterização dos efluentes, bem como estabelece limites máximos de Toxicidade de Aguda para lançamento de efluentes (Santa Catarina, 2002).

Dentre as principais disposições:

Art. 1º - *“As substâncias presentes nos efluentes não poderão causar ou possuir potencial causador de efeitos tóxicos, alterações no comportamento e fisiologia dos organismos aquáticos no corpo receptor”*, que salienta a importância da análise da toxicidade.

Art. 2º - *“A toxicidade do efluente, bem como do corpo receptor, será determinada em laboratório por testes ecotoxicológicos padronizados, cujos resultados são expressos em FD (Fator de Diluição)”*.

A definição de FD (Fator de Diluição) e de FT (Fator de Toxicidade) corresponde à primeira de uma série de diluições que não cause efeito tóxico agudo aos organismos teste.

Segundo FATMA, Portaria nº 017/02 (Santa Catarina, 2002), a percentagem do efluente no corpo receptor (PER), a qual corresponde a concentração do efluente no corpo receptor (CER), deverá ser menor ou igual ao fator de toxicidade (FT) expressa em percentagem dividido por 2, para que não cause efeito agudo, evitando assim impacto ao meio aquático. Sendo o PER calculado, considerando a diluição no corpo receptor e o FD% pela seguinte equação 4:

$$FD \% = \frac{100}{FD} \quad (4)$$

O Art. 5º, também desta Portaria, estabelece os limites máximos de toxicidade para efluentes, utilizando *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* como organismos testes de toxicidade aguda, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Limites máximos de toxicidade para efluentes estabelecidos pela Portaria nº 017/02 (Santa Catarina, 2002)

Origem dos Efluentes		Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>		Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	
Categoria da Atividade	Subcategoria da Atividade	FDd	FDd(%)	FDbl	FDbl(%)
Metal	Siderurgia	4	25	6	16,66
mecânica	Metalurgia	4	25	6	16,66
	Galvanoplastia	16	6,25	8	12,5
Alimentícia	Frigoríficos,	2	50	4	25
	Abatedouros,				
	Laticínios,				
	Cerealistas, Bebidas,				
	Fecularias, Alimentos				
Esgotos domésticos e/ou hospitalares		1	100	4	25
Resíduos urbanos	Efluentes de Aterros Sanitários	8	12,5	16	6,25

Continuação

Origem dos Efluentes		Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>		Limites Máximos de Toxicidade Aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	
Categoria da Atividade	Subcategoria da Atividade	FDd	FDd(%)	FDbl	FDbl(%)
		Papel e Celulose	2	50	4
Couros, peles e produtos similares		4	25	6	16,66
Química	Agroquímica, Petroquímica, Produtos químicos não especificados ou não classificados	2	50	4	25
Têxtil	Beneficiamento de fibras naturais e sintéticas, confecção e tinturaria	2	50	2	50
Farmacêutica		2	50	4	25

FONTE: Portaria nº 017/02 da FATMA.

FDd - Fator de Diluição para *Daphnia magna*.

FDbl - Fator de Diluição para *Vibrio fischeri*.

FD = 1 - amostra bruta não tóxica.

Ainda no Artigo 2º desta Portaria, §4º menciona que para as atividades que não estão inseridas na tabela acima, ficam estabelecidos os seguintes valores: Fator de Diluição para *Daphnia magna* (FDd) : 8 (12,5%); Fator de Diluição para *Vibrio fischeri* (FDbl) : 8 (12,5%).

3.1.18.3 Estado do Rio Grande do Sul

No Rio Grande do Sul, a FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental estabeleceu por meio da Resolução CONSEMA Nº 129/2006 de 24 de novembro de 2006, a fixação de Critérios e Padrões de Emissão relativos à toxicidade de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais (Rio Grande do Sul, 2006)

Nos Artigos 9º; 10º; 11º e 12º desta Resolução, observa-se que foram estabelecidos critérios e metas para atingir os padrões de toxicidade em função do Fator de Toxicidade Aguda. Para tanto, foram considerados as vazões dos efluentes e dos corpos receptores, tipo de efluente doméstico (número de habitantes) ou industrial; fontes existentes e novas. Além disso, também foram estabelecidas metas para o efluente relativo à genotoxicidade.

3.1.18.4 Estado do Paraná

O IAP – Instituto Ambiental do Paraná possui uma Proposta de Resolução (Paraná, 1997), a qual irá regulamentar os limites de toxicidade para o lançamento de efluentes. Em suas considerações iniciais são citadas que *“As substâncias presentes nos efluentes não poderão causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos, alterações no comportamento e fisiologia dos organismos aquáticos no corpo receptor, determinado em laboratório por testes ecotoxicológicos padronizados”*.

3.1.18.5 Estado do Rio de Janeiro

A FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente, no Estado do Rio de Janeiro, estabeleceu critérios e padrões de toxicidade para efluentes industriais através da Norma Técnica 213.R-4, aprovado pela Deliberação CECA nº 1.948 de 04 de setembro de 1990 (Rio de Janeiro, 1990). A referida Norma estabelece no item 6.1 que “*não é permitido o lançamento de efluentes líquidos industriais no corpo receptor, com um número de Unidades de Toxicidade Superior a 8 ($UT < 8$), obtido em testes de toxicidade aguda realizados com peixes *Brachydanio rerio*, conforme a capacidade de diluição do rio nas condições especificadas*”.

Além disso, dispõe que “*não é permitido o lançamento contínuo, em rios, de efluentes líquidos industriais com um número de unidades de toxicidade aguda do efluente superior a 8 e inferior a 2*”, estabelecido pela seguinte equação 5:

$$UT = \frac{Q_{min\ rio}}{Q_{max\ efluente}} \times 100 \quad (5)$$

Como também foram estabelecidos critérios específicos:

“7.1 – *No caso de efluentes líquidos com salinidade superior a 5 ‰ lançados em corpos d’água salobros ou salinos os limites para toxicidade aguda do efluente serão estabelecidos pela FEEMA, utilizando testes com organismos de água salgada.*”

“7.2 – No caso de lançamento de efluentes líquidos industriais em reservatórios, lagos, baías, estuários, águas oceânicas, águas subterrâneas e de lançamentos em batelada, poderão ser estabelecidas exigências adicionais para cada caso específico”.

3.1.18.6 Alemanha

Na Alemanha, a partir de 1976 entrou em vigor a lei federal de taxação do lançamento de efluentes, onde o poluidor é obrigado a pagar uma taxa para cada parâmetro individual que se ultrapassar os limites estabelecidos. Em relação à toxicidade, a qual as exigências legais se referem ao parâmetro de toxicidade para peixes com FT igual a 2 (Umbuzeiro e Rodrigues, 2004; Knie e Lopes, 2004) a taxa aumenta à medida que a toxicidade exceda os limites estipulados.

3.1.18.7 Estados Unidos

Nos Estados Unidos, em 1972, por meio do *Clean Water Act (CWA)* foi criado o programa *National Pollutant Discharge System (NPDES)* que estabeleceu critérios para o descarte de águas residuárias de indústrias e de efluentes de sistemas públicos de esgotos nos corpos receptores, assim como foi proibido o lançamento de poluentes em quantidades tóxicas.

3.2 Gestão Ambiental de Indústrias e Terminais Químicos e Gestão Portuária

Nas últimas décadas têm-se presenciado um significativo crescimento na indústria química e conseqüentemente no número dos poluentes químicos manufaturados. Todos os anos centenas de substâncias químicas de toxicidade e efeitos desconhecidos para a saúde são liberados no ambiente. Se não houver uma gestão adequada da atividade como um todo pode comprometer a qualidade da água e do ar, afetando a biodiversidade nos ecossistemas, contaminando alimentos e comprometendo a saúde humana (Moura et al., 2008).

O setor químico é o maior responsável pela dispersão de substâncias tóxicas no meio ambiente e torna-se urgente e necessário promover mudanças na forma de tratar os problemas. Técnicas de remediação e de controle dos poluentes por vezes não são mais suficientes. Portanto, devem ser envidados esforços no sentido de reduzir e, principalmente, prevenir o descarte de substâncias nocivas ao ambiente.

Assim, com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeras substâncias que são produzidas pelas empresas e lançadas pela mídia rapidamente no mercado, que acabam se tornando como elementos de consumo de primeira necessidade. A atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea e, embora a sua importância seja indiscutível, ela costuma ser responsabilizada, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental,

principalmente por conta dos procedimentos operacionais inadequados adotados e a ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente.

Embora exista uma preocupação universal em se evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque, em função dos fatores acima comentados, grande maioria dos processos produtivos é intrinsecamente poluente e a potencialidade de causar poluição é iminente. Nessa esteira, vários especialistas reportam que substâncias químicas presentes na atmosfera, principalmente compostos organoclorados voláteis produzidos pelo homem, têm colocado em risco a vida na terra através da destruição da camada de ozônio, contribuindo para o aquecimento global. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grande volume de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, seja pela ausência, ou seja, pela ineficiência e ineficácia dos sistemas de tratamento para os grandes volumes de efluentes líquidos produzidos. Dentro deste contexto, uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas e petroquímicas. No entanto, Freire et al. (2000) considera não menos importante a contribuição da contaminação originada da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos.

Poffo (2007) relatou também a importante contribuição da Agenda Ambiental Portuária no âmbito do Programa Nacional de Gerenciamento

Costeiro, que surgiu em 1998, visando promover a gestão ambiental do setor portuário e o acompanhamento da modernização dos portos. A agenda contempla temas como acidentes ambientais, poluição (do ar, da água e do solo), contaminação por água de lastro, resíduos sólidos nocivos e perigosos, relação porto e cidade, expansão do porto sobre ecossistemas sensíveis, dragagem e passivos ambientais, entre outros. Diferentes atores vêm representando e fortalecendo os trabalhos voltados a gestão ambiental portuária (Ministérios do Meio Ambiente e dos Transportes, CODESP, IBAMA, Marinha, CETESB, universidades e entre outros parceiros).

A gestão ambiental é um processo diferenciado do licenciamento da atividade e deve ser implantado pelos exploradores das atividades portuárias e, que o licenciamento é a condição básica e legal para a existência da atividade (ANTAQ, 2010).

A IMO - Organização Marítima Internacional (IMO, 2010) com o intuito de prevenir a poluição acidental e operacional preconizou ações que culminaram em acordos internacionais, destacando-se a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios em 1973, que ficou posteriormente conhecida como MARPOL 73/78, após alterações inferidas em 1978 (MARPOL, 1978). A MARPOL estabelece diretrizes desde a gestão ambiental dos diversos tipos de poluentes gerados nos navios, derramamentos de óleos no mar, entre outras como regras para demolição segura e ecológica dos navios sucateados.

Nesse contexto, comentamos também que a modernização da infraestrutura do porto e a de navios são aspectos de suma importância. Os

navios mais modernos possibilitam a operação com linhas de retorno de vapores ao terminal, em sistemas fechados e, sobretudo reduzindo a poluição das águas em decorrência de falhas operacionais, que culminam em vazamentos de produtos químicos e ou combustíveis no mar. Não resta dúvida que a modernização desses modais de transporte alinha-se com melhoria na qualidade da gestão ambiental em todos seus aspectos e, sobretudo reduzirá os acidentes ambientais com os navios em portos.

Dentre outras abordagens várias iniciativas contribuem com a redução da poluição ambiental, quais sejam:

3.2.1 Programa de Atuação Responsável

O programa de atuação responsável foi implantado a partir de 1985, em diversos países, com iniciativa voluntária da indústria química mundial, o *Responsible Care Program*. Em 1992, o programa foi lançado no Brasil, representada pela ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química - congregando empresas de pequeno, médio e grande porte, fabricantes de produtos químicos e prestadores de serviços ao setor, como transportadoras e operadoras logísticas (ABIQUIM, 2007).

A missão da ABIQUIM é promover o desenvolvimento sustentável da indústria química instalada no país, com a ampliação da produção e da competitividade, a geração de empregos e renda e o aprimoramento da qualidade de produtos, promovem a melhoria contínua nas áreas de segurança, da saúde e do meio ambiente, incentivando assim o respeito ao

meio ambiente e contribuindo com a saúde e o bem estar da sociedade brasileira (ABIQUIM, 2007).

A gestão ambiental na indústria química é fundamental para a sua sobrevivência, uma vez que a poluição pode significar o desperdício de matéria-prima e de recursos naturais que impactam não apenas o meio ambiente, mas também, os resultados econômicos da empresa.

O Anuário da Indústria Química Brasileira de 2006 denota melhoria em todos os índices monitorados pela ABIQUIM, resultado de ações, em sua maioria, do aprimoramento nos controles das operações que geram emissões atmosféricas, lançamento de efluentes e geração de resíduos sólidos (ABIQUIM, 2007).

3.2.2 Práticas de Produção mais Limpa

As práticas de produção mais limpa e prevenção a poluição melhoraram o desempenho do processo com a adoção de tecnologias mais sofisticadas que estão sendo desenvolvidas nas últimas décadas. A abordagem sistêmica, a partir do detalhamento do processo de fabricação permite visualizar matérias primas, produtos e procedimentos operacionais que minimizem o impacto causado pelas atividade industriais.

Dentre os exemplos de prevenção a poluição (P2) pode-se citar a redução e/ou a eliminação de uso de solventes nas operações de limpeza e manutenção ou instalar detectores para identificar vazamentos de substâncias gasosas, substituição de matéria prima menos tóxica. Enfim

prever o efeito da desativação de uma planta e da recuperação das áreas de estações de tratamento e armazenamento de substâncias tóxicas (CETESB, 2010a).

O reúso das águas residuárias é um importante aspecto em qualquer segmento. Tal ação corrobora com a redução do consumo de água potável e, sobretudo com a preservação dos recursos hídricos.

Dentre outras tecnologias limpas que merece atenção é o setor energético. A minimização do uso de combustível fóssil será uma importante contribuição na redução da poluição ambiental. Nesta ótica, as produções de energias eólicas e solares já representam importantes fatias na matriz energética de vários países europeus, como Espanha, Alemanha e Portugal, além dos Estados Unidos, segundo o presidente da Agência de Desenvolvimento do Estado do Ceará (ADECE).

3.2.3 Sistemas de Gestão Ambiental - Séries ISO 14000

A série de normas ISO 14000 (ABNT, 1996) abrange os sistemas de gestão ambiental, auditoria ambiental, avaliação de desempenho ambiental, rotulagem ambiental, avaliação de ciclo de vida e os aspectos ambientais de normas sobre produtos. Esse instrumento vem sendo aplicado nos processos de certificação de produtos às empresas e, é uma norma de qualidade ambiental voluntária que se tornou a grande esperança do setor, impulsionando as empresas a incorporarem a pauta ambiental.

Nessa abordagem os sistemas de gestão ambiental exercem um importante papel e corroboram com o sucesso ambiental de uma empresa. A adesão do sistema de gestão ambiental é um benefício às empresas sob diversas formas. A mais relevante está relacionada com a percepção que o público e outras organizações têm sobre a empresa. Os clientes buscam lidar com empresas que possuem a Certificação ISO 14001, por considerar que estas estão alinhadas para diminuir os impactos ambientais e, assim certamente novas oportunidades de negócios se criam entre as partes.

A avaliação do Ciclo de Vida do Produto considera a quantidade de reservas retiradas do meio ambiente para a fabricação de um produto, a quantidade de material descartado, a possível reciclagem do produto após o uso e as emissões (sólidas, líquidas ou gasosas), que podem ser geradas em cada etapa da vida do produto. A Avaliação de Ciclo de Vida do processo tem caráter temporal e leva em conta o impacto causado pela construção da planta, aquele devido à sua operação e, finalmente, o impacto relacionado à sua desativação.

Em função deste panorama, muitos estudos têm sido realizados, buscando desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais e continuamente promover melhorias nos sistemas de controle implantados. A aplicabilidade destes tipos de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem, atividades que implicam em tecnologias evolutivas que nem sempre estão ao alcance para todas as empresas face à indisponibilidade de recursos. Todavia, o estudo de novas

alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo um dos principais instrumentos para controlar os descartes.

3.2.4 Princípios de Sustentabilidade

A sustentabilidade é uma responsabilidade partilhada. A cooperação e parceria entre diferentes níveis, organizações e interesses são elementos essenciais da ação em prol da sustentabilidade. A gestão sustentável é um processo dinâmico onde o sucesso da aprendizagem está no "aprender fazendo", compartilhando experiências e, disseminando conhecimentos e mecanismos educativos inovadores, que serão úteis tanto no âmbito local, regional ou nacional como para a preservação do planeta. Os principais aspectos ambientais a serem focados são a energia, consumo de água, os recursos naturais e a produção de resíduos como fluxos ou ciclos.

À medida que aumenta a complexidade e a articulação econômica, ou seja, a quantidade e a diversificação de atividades instaladas em determinadas regiões e suas respectivas demandas ambientais aumentam as pressões sobre os recursos naturais e os conflitos de interesses. Nessa esteira podemos exemplificar a ampliação de um complexo industrial; a capacidade de um determinado recurso hídrico; expansão do sistema viário; dragagem do canal para manutenção do calado dos navios; qualidade do ar da região (ozônio, material particulado, óxidos de nitrogênio e de enxofre); locais para disposição de resíduos urbanos, incluindo os de construção; etc.

Em suma, assegurar a qualidade de vida ou recuperar a qualidade ambiental significa adoção de medidas preventivas e mitigadoras para minimizar ou eliminar os impactos ambientais.

Acrescenta-se ainda que há necessidade da integração dos preceitos políticos, sócio-ambientais e econômicos, a qual deverá ser conseguida tanto horizontalmente, abordando as sinergias das dimensões social, ambiental e econômica da sustentabilidade, quanto verticalmente entre todos os níveis de representação nacionais, regionais e locais, evitando-se conflito de interesses e estratégias contraditórias entre os mesmos.

A busca do desenvolvimento que seja sustentável, abrange o manejo responsável dos recursos naturais, especialmente, os não renováveis. A utilização dos recursos naturais deve levar em consideração, cenários que não comprometam as necessidades das futuras gerações. O desenvolvimento do Porto de Santos é de suma importância para região, mas não deverá ser só prestigiada nos aspectos econômicos, em detrimento da preservação do meio ambiente e do equilíbrio ecológico.

3.2.5 Gestão Ambiental de Efluentes Líquidos nos Terminais Químicos

3.2.5.1 Conceito de Poluição

A poluição da água resulta da introdução de resíduos na mesma, na forma de matéria ou energia, de modo a torná-la prejudicial ao homem e a outras formas de vida, ou imprópria para um determinado uso estabelecido

para ela. Este é um conceito amplo, que associa poluição aos usos da água, e não somente aos danos que ela pode causar aos organismos. É, portanto, um conceito relativo. Uma água pode ser considerada poluída para determinado uso e não ser para outro. Quando a poluição da água resulta em prejuízos à saúde do homem, diz-se que a mesma está contaminada (Braile, 1993). Assim, contaminação é um caso particular de poluição. Uma água está contaminada quando contém microrganismos patogênicos ou substâncias químicas ou radioativas, causadores de doenças e/ou morte ao homem (Braile, 1993).

Chapman (2007) considera que os poluentes são contaminantes, mas nem todos os contaminantes são poluentes. Segundo o autor a contaminação é simplesmente a presença de uma substância que não deveria estar lá ou em concentrações acima do *background*.

São Paulo (1976) no seu Art. 3º - *“Considera-se poluente toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo:*

I - com intensidade, em quantidade e de concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes:

II - com características e condições de lançamento ou liberação, em desacordo com os padrões de condicionamento e projeto estabelecidos nas mesmas prescrições:

III - por fontes de poluição com características de localização e utilização em desacordo com os referidos padrões de condicionamento e projeto;

IV - com intensidade, em quantidade e de concentração ou com características que, direta ou indiretamente tornem ou possam tornar ultrapassáveis os padrões de qualidade do Meio-Ambiente estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes;

V - que, independentemente de estarem enquadrados nos incisos anteriores, tornem ou possam tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconvenientes ao bem-estar público; danosos aos materiais, à fauna e à flora; prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade.“

3.2.5.2 Características e Consequências da Poluição da Água

Os poluentes podem alcançar as águas superficiais ou subterrâneas através do lançamento direto, precipitação, escoamento pela superfície do solo ou infiltração. As fontes de poluição da água podem ser localizadas (pontuais), quando o lançamento da carga poluidora é feito de forma concentrada em determinado local, ou não localizadas (difusas), quando os poluentes alcançam um manancial de modo disperso, não se determinando um ponto específico de introdução (Braile, 1993).

Os principais poluentes das águas superficiais são: esgoto doméstico; carreamento de impurezas da superfície do solo; resíduos sólidos; pesticidas; efluente industrial de diferentes atividades, fertilizantes; detergentes; precipitação de poluentes atmosféricos; sistema de armazenagem de granéis sólidos, derramamentos acidentais, drenagem de

áreas de processos industriais ineficientes e alteração nas margens dos mananciais, provocando o carreamento de solo, como consequência da erosão e poluição dos mananciais (Rand et al., 1995).

Já os principais poluentes das águas subterrâneas estão entre: infiltração de esgoto a partir de sumidouros ou fossas sépticas; infiltração de esgotos depositados em lagoas de estabilização; infiltração de esgotos aplicados no solo em sistemas de irrigação; percolação do chorume resultante de lixões e aterros; infiltração de águas contendo pesticidas, fertilizantes e detergentes; vazamentos de tubulações ou depósitos subterrâneos; injeção de esgoto no subsolo; intrusão de água salina; e resíduos de outras fontes, como cemitérios, minas, depósitos de material radioativo, etc.

O processo de contaminação de uma fonte de poluição pode ser despejado tanto na água quanto depositado no solo, atingindo esses compartimentos ambientais, de forma direta. Silva (2005) ilustrou o processo de contaminação dos solos e das águas a partir de uma fonte de contaminação conforme Figura 3.

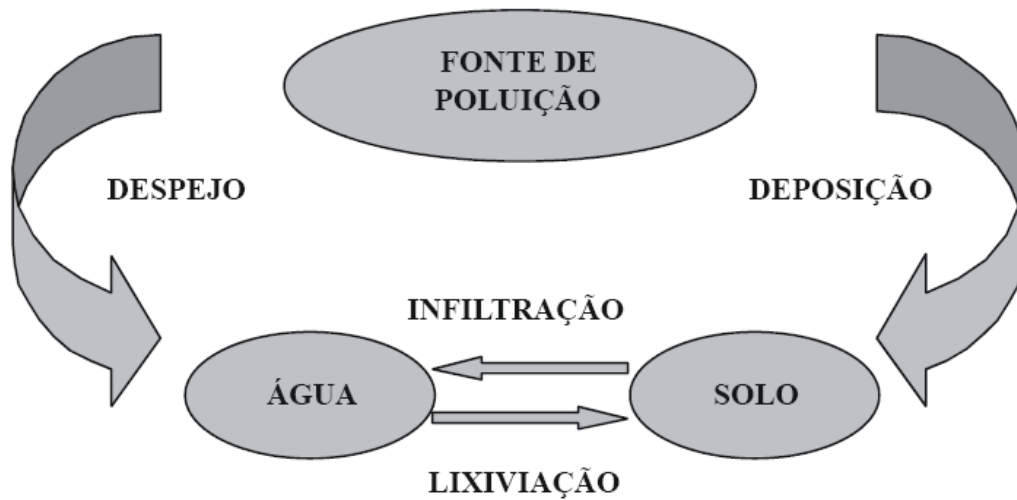


Figura 3 – Interações existentes entre as fontes poluidoras, o solo e as águas subterrâneas (Silva, 2005)

Independente do compartimento afetado poderá ocorrer a contaminação do outro, de forma indireta, por meio de infiltração de água no solo ou lixiviação do solo pela água.

A poluição dos recursos hídricos provoca diversos problemas, os quais tendem a se agravar, como resultado do uso incorreto que o homem faz da mesma e das atividades que desenvolve em suas margens e na bacia hidrográfica como um todo. As conseqüências negativas da poluição da água podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico.

Uma grave conseqüência que merece destaque dentro deste contexto é o consumo desordenado de oxigênio. Uma vez lançada matéria orgânica no manancial de água, ocorre à proliferação de bactérias aeróbias, que, ao efetuarem a sua decomposição utilizam o oxigênio do meio líquido. O consumo de oxigênio dissolvido, pelas bactérias, pode reduzi-lo a valores muito baixos, ou mesmo extingui-lo totalmente, com impactos sobre a vida

aquática aeróbia. Os peixes e outros organismos que precisam de oxigênio para viver, desaparecem, surgindo organismos anaeróbios. A decomposição anaeróbia da matéria orgânica, além de mais lenta e menos eficiente, produz gases e maus odores (Braille, 1993).

No entanto, todo corpo d'água tem condições de receber efluentes e de se depurar, através de mecanismos naturais. Todavia, essa capacidade é limitada, dependendo das características do manancial e da quantidade de matéria orgânica introduzida. Quando ocorre a recuperação, diz-se que houve autodepuração do corpo d'água.

O controle da poluição da água pode compreender ações de caráter corretivo ou preventivo. As ações corretivas visam eliminar ou reduzir uma carga poluidora existente. Através de medidas, como a implantação de um sistema de coleta e tratamento de esgoto doméstico e industrial; desativação de um depósito de lixo a céu aberto; substituição e controle do tipo de pesticida ou fertilizante utilizado e entre outros. As medidas preventivas objetivam evitar que o problema de poluição ocorra, devendo ser adotadas antes do início de determinada atividade, tais como: execução de sistemas de coleta e tratamento adequados de esgoto ou efluente de origem industrial, previamente ao funcionamento de uma indústria ou de qualquer fonte poluidora; disciplinamento do uso e ocupação do solo, de acordo com as características e usos definidos para os recursos hídricos; realização de estudos prévios de impacto ambiental que possam resultar em degradação ambiental; destinação final adequada para os resíduos sólidos; a implantação de sistemas de coleta e tratamento do chorume, quando da

utilização de aterros sanitários; armazenagem de granéis sólidos em silos ou galpões fechados; de sistemas de contenção adequados na armazenagem de produtos químicos líquidos a granel.

Dentre os elementos e substâncias que comumente constituem os poluentes de águas superficiais e subterrâneas estão o Arsênio, Bário, Cádmio, Cianetos, Chumbo, Cromo Hexavalente, Fenóis, Ferro, Mercúrio, Nitratos, Prata, Selênio e os Sulfetos, solventes halogenados, solventes aromáticos, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), entre outros.

3.2.5.3 Indicadores e Padrões de Emissão e de Qualidade

A escolha de indicadores deve ser baseada no conhecimento dos contaminantes presentes e na sua falta deverão ser previstos parâmetros que são indicadores de determinados grupos de substâncias.

Para avaliação da matéria orgânica constituída de diversos compostos podem ser efetuada de duas formas:

✓ **Indireta:**

DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DQO: Demanda Química de Oxigênio.

A DBO₅ tem sido utilizada para verificar o atendimento à legislação, uma vez que tanto a legislação federal quanto a do Estado de São Paulo não incluem a DQO como parâmetro de controle. O parâmetro DQO é

utilizado para efetuar a previsão das diluições das amostras na análise de DBO_5 .

Braile (1993), Metcalf e Eddy (2003), UNECE (2009) consideram que o índice de biodegradabilidade obtido por meio da DQO e DBO_5 é um indicador bastante útil na avaliação dos efluentes brutos no que diz respeito a tratabilidade em sistemas biológicos. Desta relação, tiram-se também algumas conclusões sobre a biodegradabilidade dos despejos e permite ainda, definir qual o processo de tratamento a ser utilizado:

- Relação DBO_5/DQO baixa: a fração não biodegradável é elevada, o tratamento biológico poderá não dar conta da remoção de substâncias recalcitrantes.
- Relação DBO_5/DQO elevada: a fração biodegradável é elevada, o que indica a utilização de tratamento biológico.

✓ **Direta:**

COT- Carbono Orgânico Total.

É uma medida direta da matéria orgânica carbonácea. É determinado através da conversão do carbono orgânico a gás carbônico.

Para uma avaliação efetiva da qualidade do efluente final e da água do corpo receptor há necessidade de elaborar um plano de avaliação condizente com os contaminantes a serem investigados. Além disso, as análises devem ser efetuadas em laboratórios acreditados pelo Inmetro NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005) e as instrumentações analíticas devem

detectar concentrações iguais ou menores do que os padrões de emissão ou de qualidade estabelecidos.

Cada país, estado, município possui algum tipo de regulamentação sobre os padrões de lançamentos e de qualidade dos efluentes. A legislação ambiental americana possui regulamentação, que especifica o padrão de emissão para os poluentes por categoria industrial (existentes ou novas) que variam de local para local. Os municípios e os estados constantemente estabelecem novos padrões de acordo com as condições e prioridades locais. Novos programas de controle com metas são estabelecidos nos licenciamentos para àquelas categorias selecionadas de interesses ou para fontes consideradas prioritárias.

Os padrões de emissão do efluente final tratado para o descarte em corpo receptor no Estado de São Paulo são estabelecidos pelo Artigo 18 A do Decreto Estadual nº 8468/76, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente (São Paulo, 1976) e pela legislação federal pelo Artigo 34 da Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) e sua alteração efetuada pela Resolução nº 397 (BRASIL, 2008), representados na Tabela 5.

Tabela 5 – Padrões de emissão das legislações federal e estadual

Parâmetros	Legislação Federal	Legislação Estadual
	CONAMA Nº 357/2005 e 397/2008- Artigo 34 (mg L ⁻¹)	Decreto nº 8468/1976 e suas alterações - Artigo 18 (mg L ⁻¹)
Arsênio	0,5	0,2
Bário	5,0	5
Cádmio	0,2	0,2
Chumbo	0,5	0,5
Cianeto total	0,2	1
Cobre	1,0	1
Cromo Total	0,5	5
DBO ₅		60,0 mg L ⁻¹ e/ou Eficiência > 80,0 %
Fenóis totais	0,5	0,5
Ferro (Fe ⁺⁺)	15	15
Fluoretos	10	10
Manganês (Mn ⁺⁺)	1,0	1
Sólidos sedimentáveis	1,0	1,0
Mercúrio	0,01	0,01
Níquel	2,0	2
Nitrogênio Amoniacal	20,0	20
Óleos e graxas	20-minerais e 50 (vegetais e animais)	100
pH	5,0 <pH < 9,0	5,0 ≤pH ≤ 9,0
Solventes halogenados	1,0	-
Sulfeto Total	1,00	-
Zinco	5,0	5

Como pode ser verificado no Decreto Estadual n.º 8468, a DBO₅ de cinco dias é estabelecida como padrão de emissão de efluentes nos corpos d'águas (DBO₅ máxima de 60 mg O₂ L⁻¹) ou uma eficiência global mínima do processo de tratamento na remoção de DBO₅ igual a 80%. Este último critério favorece aos efluentes industriais concentrados, que podem ser lançados com valores de DBO₅, ainda alta, mesmo removida acima de 80%. Já em relação ao padrão de qualidade, os corpos d' águas (águas doces, salobras e salinas) são classificados de acordo com os seus usos preponderantes, divididos em classes pela legislação ambiental (estadual e federal) com condições e padrões para cada classe (Brasil, 2005). Com a vigência da Resolução CONAMA nº 357/05 houve uma contribuição substancial para os critérios adotados para a definição das condições e padrões de qualidade. Dentre eles, a inclusão dos ensaios ecotoxicológicos realizados para determinar os efeitos tóxicos causados por uma mistura de substâncias químicas, sendo tais efeitos detectados por respostas fisiológicas aos organismos aquáticos. Na Resolução CONAMA 357/05 e sua alteração (Resolução CONAMA nº 397/08) adotaram: “ausência de toxicidade crônica” para as melhores classes (1 e 2), visando garantir a sobrevivência e a reprodução das espécies e ausência de toxicidade aguda para as classes intermediárias (Classe 3) visando garantir ao menos a sobrevivência das espécies.

No estado de São Paulo, a CETESB adota critérios de qualidade por meio do IQA - Índice de Qualidade de Água para o monitoramento dos mananciais. Para tanto, possui uma Rede de Monitoramento de Qualidade

das Águas, englobando 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI. O relatório anual de 2008 reporta que a rede conta com aproximadamente 330 pontos de monitoramento das águas, mais de 10 estações automáticas, que geram dados em tempo real, com 356 pontos de análise de sedimento dos corpos d' água, gerando um volume de dados anual correspondente a cerca de 45.000 análises químicas, físicas e biológicas, (CETESB, 2008a).

3.2.5.4 Tecnologia para Pré-tratamento e Tratamento de Águas Residuárias

O desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas residuárias, bem como o aperfeiçoamento daquelas já existentes contribui de forma significativa à preservação e/ou à elevação da qualidade das águas. Inúmeros estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de reduzir a toxicidade dos efluentes, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas sobremaneira viabilizar o reúso.

Os tratamentos podem ser divididos em:

Preliminar ou pré-tratamento: consiste em remover sólidos grosseiros, normalmente por gradeamento e desarenadores.

Primário: consiste em utilização de produtos químicos que irão acelerar o processo de remoção das partículas, conhecido como coagulação e

floculação, que normalmente é seguida das seguintes operações: sedimentação, flotação e filtração.

Secundário: basicamente constituído de sistemas biológicos que possuem variações nos seus processos de degradação de matéria orgânica (Braille, 1993; Sperling, 2002). Nesse processo a matéria orgânica sofre oxidação biológica transformando-a em constituintes como água, gás carbônico, metano, etc.

Terciário ou avançado: são usadas combinações de operações e de processos unitários para remover contaminantes ou sólidos suspensos residuais que não são reduzidos significativamente pelo tratamento secundário convencional.

O tipo de tratamento selecionado físico, químico ou biológico depende das características dos efluentes e da qualidade do efluente final desejado, seja pela restrição imposta pela legislação ambiental, ou seja, pela possibilidade de reuso. É importante que a tomada de decisão também considere as necessidades futuras de reutilização dessas águas, mediante avaliação de estudo de custo e benefício.

O processo de tratamento de efluentes industriais demanda um grande conhecimento das técnicas existentes e do próprio efluente que se pretende tratar, principalmente perante a presença de misturas complexas e à diversidade de substâncias contaminantes neles presentes. A escolha do sistema de tratamento deve ser baseada nos contaminantes, pois tanto os processos químicos como os biológicos podem desenvolver o aparecimento

de espécies químicas mais tóxicas durante o tratamento e com poder de mutagenicidade muito maior que os compostos originais.

Os tratamentos dos efluentes industriais podem ser realizados em sistemas contínuos ou em batelada, ou seja, por lote. O conhecimento do volume e da concentração dos efluentes de qualquer despejo industrial é de suma importância, assim como, a instalação de medidores de vazão ou hidrômetros é necessária para quantificá-los. É nessa etapa que são obtidas informações quanto à sua composição e à vazão da água residuária, levando em conta, também as suas variações ao longo do tempo, em função das atividades responsáveis por sua geração. Com base nessas informações serão tomadas as decisões quanto à escolha dos métodos físicos, químicos ou biológicos a serem adotados no sistema de tratamento de efluentes.

A seguir são relacionadas as principais tecnologias de tratamento de águas residuárias (Braile,1993; Metcalf e Eddy,2003, Sperling, 2005):

Processos Físicos:

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- ⊙ Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- ⊙ Transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- ⊙ Transferência de fases: adsorção, “air-stripping”, extração por solventes;

- ⊙ Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa.

De maneira geral, os processos físicos acima citados, segundo Freire et al. (2000) permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados.

As tecnologias físicas são comumente usadas para remover sólidos em suspensão e sedimentáveis e óleos e graxas. Para remoção de materiais mais grosseiros é recomendada a implantação de grades.

A seguir descreveremos os princípios básicos de alguns processos físicos:

➤ **Desarenação:**

Consiste na utilização de caixas de areia ou hidrociclones para remoção de sólidos para evitar a abrasão nos equipamentos, nas tubulações e nas bombas e reduz a possibilidade de obstrução dos mesmos, bem como facilita o transporte líquido e reduz a frequência de limpeza no sistema, principalmente no tanque de recepção da água residuária.

➤ **Separação de Óleo e Água:**

Este pré-tratamento prevê a utilização de caixas separadoras projetadas para separação das fases ou do tipo API- *American Petroleum*

Instituto (Figura 4). O tratamento baseia-se no princípio da separação pela diferença de densidade entre a água e resíduos oleosos. Deve-se ter atenção redobrada quanto à vazão de efluente gerada, para um correto dimensionamento do separador de água e óleo. A melhor eficiência será atingida para separação de óleos não emulsionados. Os *skimmers* são raspadores acoplados ao tanque para remover a película de óleo (sobrenadante). A flotação por ar dissolvido pode também ser adotada para separar água-óleo.



Figura 4 – Separador de água e óleo – tipo API

FONTE: <http://www.environengg.com/apioilseperators.html>

➤ **Destilação:**

É o método de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas em que os componentes têm pontos de ebulição diferentes. Consistem na remoção de substâncias voláteis presentes na água residuária, através de introdução de ar ou vapor. Três processos unitários têm sido comumente utilizados para a transferência de massa dos COV da fase líquida para a gasosa: coluna recheada, aeração superficial e ar difuso (aeração subsuperficial).

➤ **Filtração:**

É um processo de separação sólido-líquido, onde a fase líquida passa através de um meio filtrante para remover os sólidos em suspensão. Os meios filtrantes saturam com o tempo devendo sofrer retrolavagem ou troca. Os sólidos removidos são considerados resíduos que necessitam de destinação final adequada.

➤ **Extração com solventes:**

A extração com solventes consiste basicamente na transferência de íons, específicos, de uma solução pouco concentrada para outra, mais concentrada, por meio de um fenômeno de um soluto de distribuir entre dois solventes imiscíveis em contato. Se houver alguma diferença nesta distribuição, um grau de separação ocorrerá, o que favorecerá a remoção de determinados constituintes da água residuária.

➤ **Adsorção em carvão ativado:**

O carvão ativado é largamente utilizado no tratamento terciário ou avançado para remoção de materiais orgânicos solúveis que não são eliminados nos tratamentos anteriores.

A remoção de compostos orgânicos e alguns metais pesados, utilizando carvão ativado tem por base o processo de adsorção, no qual os compostos aderem à superfície dos grãos de carvão ou ficam presos dentro dos poros destes. O material adsorvido pode ser removido, sempre que for necessário, permitindo a reutilização do carvão. O carvão ativado tem uma elevada superfície de contato por unidade de massa, maximizando assim sua capacidade de adsorção.

Um dos processos de adsorção utilizados para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos presentes nas águas produzidas é o leito móvel de carvão ativado granulado. Este processo tem a vantagem sobre o leito de fixo, pois o carvão granulado, já saturado, pode ser continuamente removido do processo e regenerado num sistema de oxidação a gás úmido. Neste sistema de oxidação, os compostos nitrogenados são convertidos em amônia, os compostos de enxofre são convertidos em sulfatos e os hidrocarbonetos são convertidos em gás carbônico e água.

➤ **Troca iônica:**

É conhecido também como processo de desmineralização ou deionização. A troca iônica é uma reação química reversível, onde íons de

uma solução (contaminantes) são trocados por outros íons ligados a um leito de resina imobilizado. Utilizada para remover metais pesados, amônia, etc.

A remoção de íons de metais pesados pode ser realizada por meio de resina de troca catiônica em leito recheado ou coluna.

➤ **Separação por membranas: ultrafiltração, microfiltração; nanofiltração e osmose reversa**

As membranas utilizadas no processo de filtração podem ser divididas em quatro classes principais: microfiltração (até 0,05 mm) - processo que envolve a utilização de microporosidade; ultrafiltração (até 0,005 mm) – processo em que a água é bombeada com pressão em que os componentes dissolvidos passam através dos poros e as moléculas maiores com colóides e óleos emulsionados são retidos; nanofiltração (até 0,0008 mm) e osmose reversa (até 0,0001 mm)- processo no qual os materiais dissolvidos em uma solução são concentrados. Teoricamente, consegue-se uma boa remoção de compostos dissolvidos utilizando-se a nanofiltração ou a osmose reversa. A osmose reversa opera sob elevadas pressões e a nanofiltração apresenta-se como o processo de filtragem de maior potencial de aplicação na remoção de compostos dissolvidos.

➤ **Sedimentação:**

É a remoção de sólidos em suspensão por gravidade em um tanque de sedimentação ou decantação. Quanto à finalidade podem ser classificados como: clarificadores: quando a fase de interesse é o líquido limpo e

espessadores quando se deseja separar a lama. Quando se deseja remover metais da água residuária é recomendada a adição de floculantes para promover a precipitação e posterior sedimentação. Em sistemas de lodos ativados convencionais também é denominado como decantador secundário.

➤ **Flotação**

A flotação é um método de separação de misturas para remover sólidos em suspensão e partículas oleosas. Trata-se de uma técnica de separação muito usada na indústria de minerais, na remoção de tinta de papel e no tratamento de esgoto, entre outras utilizações. Consiste na saturação da água com bolhas de ar sob pressão e as partículas que se pretende recolher ligam-se ao ar e deslocam-se para a superfície, onde se acumulam sob a forma de espuma. Em resumo, a flotação é um processo de separação de sólido-líquido, que agrega o sólido à superfície de bolhas de gás, fazendo com que ele se separe do líquido.

Processos Químicos:

O tratamento químico é indicado pra remover os sólidos dissolvidos e coloidais, metais pesados e outros poluentes presentes. No entanto, desenvolver e aperfeiçoar reatores em escala industrial se constituem em grandes problemas para a implementação destes processos em função dos custos. Os estudos desenvolvidos em bancada são indicados para dar um

indicativo quanto à sua viabilidade de implantação e os custos são menos onerosos.

➤ **Neutralização:**

O processo de neutralização consiste em efetuar o ajuste de pH num faixa desejável seja para atendimento da legislação ou seja para condicionamento para as demais etapas de tratamento. Os efluentes com características ácidas são neutralizadas com Hidróxido de Sódio, cal, Carbonato de Sódio e os com características alcalinas com soluções de Ácido Sulfúrico, Ácido Clorídrico ou Dióxido de Carbono. Como pode ser observado que toda a reação de neutralização envolve a adição de ácido ou uma base que provoca a salinificação. A neutralização pode ser subdividida em: neutralização total e neutralização parcial.

➤ **Coagulação e floculação**

O processo de coagulação está intimamente relacionado ao fenômeno de neutralização, uma vez que consiste na aglutinação das partículas, para que as mesmas se tornem maiores, formando flocos para permitir a sedimentação. No processo de coagulação ocorre uma mistura rápida e floculação ocorre uma mistura lenta. São processos usados para precipitar poluentes dissolvidos na água residuária. Para otimização desses processos deverá ser realizado um estudo de tratabilidade em bancada (*jar test*) objetivando verificar a melhor faixa de pH para aumentar a eficiência e redução das quantidades a serem adicionadas e avaliando-se os menores

custos. Os coagulantes e floculantes mais comuns são: polieletrólitos, Sulfato de Alumínio; Policloreto de Alumínio; Cloreto Férrico; Sulfato Ferroso; Hidróxido de Cálcio, etc.

➤ **Precipitação Química:**

A precipitação é a formação de um sólido durante a reação química. O sólido formado na reação química é chamado de precipitado. Essa reação é útil em muitas aplicações industriais e científicas pelo qual a reação química pode produzir um sólido que será coletado da solução por filtração, decantação ou centrifugação. Este processo é muito utilizado para remover metais pesados de águas industriais, todavia tem a desvantagem de produzir grande quantidade de lodo.

Os metais pesados como o Cádmio, Cobre, Cromo, Níquel e Zinco, podem ser precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos, na faixa de pH entre 8,5 e 9,5.

➤ **Oxidação Química:**

A oxidação química de compostos orgânicos pode ocorrer de forma parcial ou total desses compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de organismos. Na oxidação parcial, os compostos podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc. Os oxidantes mais comuns são: Ozônio, Cloro, Peróxido de Hidrogênio, Permanganato de Potássio, Dicromato de Potássio, etc. Existe também a combinação destes oxidantes

com a luz ultravioleta. A oxidação com ozônio é muito usada para remover compostos orgânicos dissolvidos.

A ozonização tem sido citada na literatura como sendo uma tecnologia de tratamento bastante promissora e inúmeras aplicações em escala real já podem ser encontradas, tanto na área de tratamento de águas de abastecimento como em tratamento de efluentes, geralmente associada a processos biológicos. O ozônio possui alto poder oxidante e é poderoso desinfetante de ação não seletiva, decompondo rapidamente pela ação do calor, em razão da fraca ligação entre os átomos de oxigênio na sua molécula (Mancuso, 2003).

Assalin e Duran (2007) relatam que a eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada, tipo de substrato e principalmente, o parâmetro pH por estar relacionado com a concentração dos íons hidroxila (OH^-). O pH influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular e em situações com baixas concentrações do íon hidroxila ($\text{pH} < 3$), a decomposição do ozônio é pouco afetada.

Os mecanismos reacionais pelo processo de ozonização convencional apresentam limitações, que podem afetar, principalmente, o processo de mineralização dos contaminantes. A identificação de sistemas catalíticos, capazes de promover um aumento na eficiência do processo de ozonização quanto à remoção de carga orgânica são extremamente relevantes do ponto de vista de descontaminação ambiental. Os processos oxidativos têm sido adotados como tecnologia emergente para o tratamento de compostos

orgânicos recalcitrantes e são denominados por POA (Processos Oxidativos Avançados) têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Este processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo, com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional. Os POA são baseados na geração do radical hidroxila (OH^\cdot) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. As reações com ozônio molecular tendem a ser seletivas (ataque a centros nucleofílicos), enquanto que, os radicais hidroxilas não reagem seletivamente. Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente. É de suma importância conhecer a complexidade da matriz ambiental, pois inúmeros compostos são considerados sequestradores do radical hidroxila, tais como HCO_3^{-1} , CO_3^{2-} , $\text{CH}_3\text{COO}^{-1}$ e substâncias húmicas que podem estar presentes, as quais resultarão numa diminuição na eficiência do processo, requerendo combinações de tratamentos.

Os pesquisadores comentam que o grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de tratamento mais abrangente é atingir maiores taxas de mineralização da carga orgânica, independentemente do pH do meio e da complexidade da matriz. Com este propósito, a ozonização catalítica é apresentada na literatura especializada como a tendência atual da aplicação de ozônio na degradação de poluentes.

Em sistemas de reúso, a utilização de ozônio é bastante indicada em face dos altos níveis de desinfecção, destruindo 100% de vírus, bactérias e outros patógenos (Mancuso, 2003).

☉ **Neutralização**

Consiste na adição de ácido ou uma base para efetuar os ajustes de pH necessários das águas residuárias.

Processos Biológicos:

Os processos biológicos são usados para remover matéria orgânica biodegradável presentes nos efluentes domésticos e industriais. O tratamento biológico consiste na utilização de microrganismos vivos para estabilizar ou destruir contaminantes orgânicos. Estes microrganismos utilizam os resíduos como fonte de energia e de carbono (respiração microbiana).

Os tipos de tratamentos biológicos são: **anaeróbio e aeróbio**.

Os principais **processos aeróbios** de tratamento são: lodos ativados, filtros biológicos e lagoas aeradas. Os sistemas de aeração são: ar difuso (bolhas finas, médias e grossas) e aeração mecânica.

☉ **Lodos ativados:** aeração convencional, aeração prolongada ou em batelada.

- ✓ Aeração convencional: eficiência de remoção de DBO: 85 a 95%, os lodos não são estabilizados e há menor consumo de energia.
- ✓ Aeração prolongada: eficiência de remoção de DBO: 93 a 98%, os lodos gerados são mais digeridos e estáveis e garantem a nitrificação, todavia há maior consumo de energia.

A Figura 5 mostra um esquema simplificado de uma estação de tratamento por lodo ativado, que consiste basicamente num tanque de aeração onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, neste compartimento, o efluente é introduzido e misturado com o lodo ativado. O tanque de sedimentação é utilizado para decantar os flocos microbiais, produzidos durante a fase de oxidação no tanque de aeração

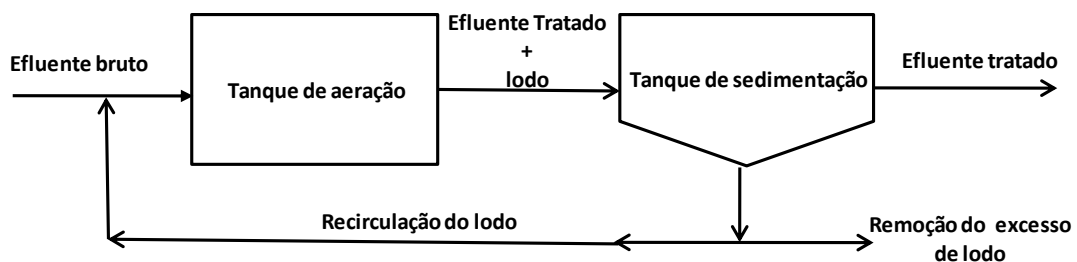


Figura 5 – Esquema simplificado de estação de lodos ativados

Os métodos biológicos são bastante utilizados no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, estes métodos apresentam alguns inconvenientes como dificuldade no controle da população de microorganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições

ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Alterações no meio afetam os microorganismos alterando o metabolismo, ou ainda, desenvolvendo microorganismos indesejáveis que poderão promover a degradação, ou ainda, produzir produtos mais tóxicos. Ocupam uma grande área para instalação, principalmente para os métodos aeróbios (Figura 6 e 7) e o tempo de residência dos efluentes no sistema de tratamento é relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos.



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 6 – Tanques de aeração – sistema de lodos ativados



FONTE: Arquivos da CETESB

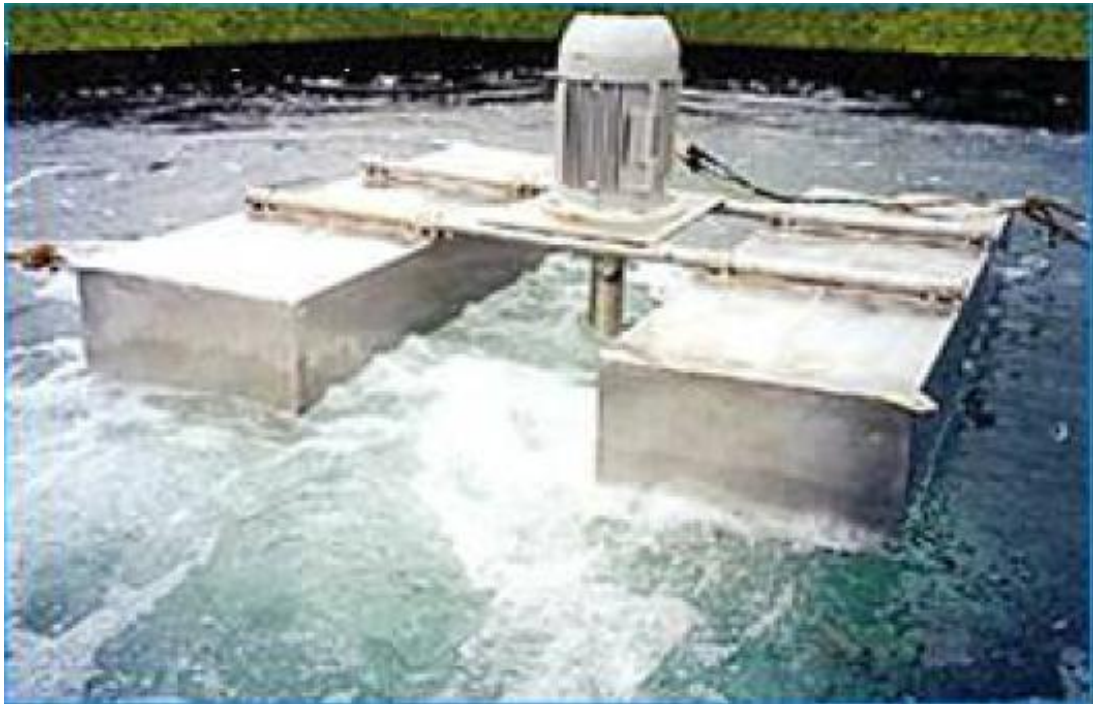
Figura 7 – Sedimentador ou decantador secundário

O sistema de aeração com ar difuso (Figura 8) o sistema de aeração mecanizada (Figura 9) podem ser usados concomitantemente nos tanques de aeração. O sistema de aeração se constitui numa das premissas mais relevantes no sistema de lodos ativados, promovendo a eficácia da oxidação biológica e sua alimentação mal distribuída culmina na degradação anaeróbica conhecidos também por zonas mortas. Tal condição propicia a transformação de sulfatos em sulfetos, que conferem odor ao sistema de tratamento e desconformidades em relação ao parâmetro sulfeto



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 8 – Sistema de aeração com ar difuso



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 9 – Sistema de aeração mecanizada

✓ Em batelada: Este processo diferencia-se aos de aeração convencional e prolongada, a biodegradação (tanque de aeração) e a decantação (sedimentador secundário) ocorre em um único tanque.

Para tratar efluentes com misturas complexas, dificilmente uma única alternativa é eficaz e eficiente. A combinação de técnicas poderá produzir um efluente com as metas desejadas. Todavia, o conceito *end-of-pipe* não é de longe a opção mais adequada que garanta a sustentabilidade econômica e ambiental, pois as práticas de remediação e de tratamento, nem sempre são suficientes e eficientes para lidar com o problema ambiental. Pesquisadores até formularam uma frase que faz analogia sobre a dimensão "Um grama de prevenção vale um quilo de cura", ou seja, consideram que a

prevenção da poluição é um excelente instrumento e de grande investimento ambiental.

Os processos **anaeróbios** são os mais antigos processos de conversão de resíduos orgânicos a metano. Devido às taxas de crescimento de microrganismos anaeróbios serem bem menor do que as de microrganismos aeróbios produzem menor quantidade de lodo para descarte. Outra vantagem é a supressão de decantador secundário, já que o lodo digerido é armazenado no fundo do reator até seu descarte. A potência instalada também é menor porque não há necessidade de aeração. O metano produzido pode ser utilizado como recurso energético. Como desvantagem em relação aos processos aeróbios, os anaeróbios resultam em menor eficiência e se não forem bem controlados exalam odores desagradáveis. Dentre os principais processos anaeróbios destacam-se os reatores de fluxo ascendente e as lagoas anaeróbias.

3.2.6 Reúso da Água

A demanda crescente por água tem feito do reúso da água um tema atual e de grande importância. A reutilização de água não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo há muitos anos. As águas de chuva são consideradas pela legislação brasileira hoje como esgoto, pois ela usualmente vai dos telhados e dos pisos para as bocas de lobo e, é considerado como "solvente universal", carreando todo tipo de impurezas, dissolvidas, suspensas, ou simplesmente arrastadas mecanicamente, para

um córrego ou galeria de água de pluvial, que acabam desembocando num rio. Este por sua vez tem a finalidade de suprir uma captação utilizada para tratamento de água potável. O processo natural de diluição e autodepuração, ao longo de seu percurso hídrico nem sempre é suficiente para promover a depuração.

Neste sentido, deve-se considerar o reúso de água como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de desperdícios; a minimização da produção de efluentes pelo consumo racional da água e, sobretudo, a utilização de água pluvial.

De toda água no planeta, aproximadamente 3,0% é doce e está distribuída da seguinte forma: 2,2% nas calotas e geleiras, 0,77% nas águas subterrâneas e 0,03% nas águas superficiais. A distribuição no Brasil é da seguinte forma: 80 % na região Amazônica que compreende cerca de 5% da população e 20% no restante do país distribuída para 95% da população (Sperling, 2005). Já em relação ao planeta representa 12% das águas doces e 53% deste no continente sul americano encontram-se no Brasil.

Com a conscientização crescente sobre preservação de recursos naturais, cada nação vem se preparando ao longo do tempo para a valorização e valoração de seus recursos naturais. A escassez de água no mundo é agravada em virtude da desigualdade social e da falta de manejo e usos sustentáveis dos recursos naturais. De acordo com os números apresentados pela ONU fica claro que controlar o uso da água significa deter poder.

O conceito de reúso de água é entendido como utilização da água residuária (esgoto ou industrial), da água pluvial, de edificações, da agroindústrias e da agropecuária, tratados ou não. Dentro dessa ótica, os esgotos tratados têm um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos como um substituto para o uso de águas destinadas para fins agrícolas e de irrigação, entre outros (CETESB, 2009c).

A captação das águas pluviais para uso menos restritivos ou a realização de tratamento em função da qualidade de água requerida torna-se imprescindível nos empreendimentos que fazem uso de grandes volumes de água de consumo em diferentes etapas do processo produtivo e entre outras operações e serviços envolvidos.

Com a utilização de água de qualidade inferior para usos menos restritivos permiti aperfeiçoar a utilização dos mananciais para abastecimento público e usos prioritários. Tal iniciativa minimiza a emissão de efluentes em corpos d'água, reduzindo a poluição dos mananciais e promovendo a preservação e conservação dos recursos hídricos e, sobretudo, acrescenta uma dimensão econômica ao planejamento dos recursos hídricos e aos empreendedores. O reúso reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior. Essa prática, atualmente muito discutida, posta em evidência e já utilizada em alguns países é baseada no conceito de substituição de mananciais. Essa substituição deve ser baseada em função da qualidade requerida para um uso específico. Grandes volumes de água potável podem ser poupados quando se utiliza água de qualidade inferior

(geralmente efluentes pós-tratados ou águas pluviais) para atendimento das finalidades, que podem prescindir desse recurso dentro dos padrões de potabilidade (CETESB, 2009c).

Em função do déficit e escassez hídrica em diversas regiões do Estado de São Paulo há prejuízos nos usos essenciais, como o domiciliar e provoca a redução das vazões nos corpos de água, reduzindo sua capacidade de autodepuração e com isso, aumentam os custos associados à captação e ao tratamento.

O manancial que abastece Santos está situado na bacia hidrográfica: Baixada Santista, cuja ocupação é de 20% urbano, 10% agrícola e 70% matas. A sub-bacia (Rio Cubatão) da Baixada Santista que é a principal fonte de captação de água para consumo humano apresenta déficit hídrica, nesse sentido o Comitê de Bacia da Baixada Santista vem alertando a população que o instrumento da cobrança pela captação da água e do lançamento dos efluentes não serão suficientes para o enfrentamento da escassez do recurso hídrico.

Enfim, todas as iniciativas que culminem na melhoria da qualidade da água nos corpos receptores e auxiliem na redução do consumo da água potável seja nas residências, ou seja, nas indústrias (que podem utilizar as águas pluviais oriundas dos sistemas de contenção de áreas operacionais nos seus processos produtivos) são de importância vital no processo de gestão sobre a matéria.

3.2.6.1 Classificação do Reúso da Água

A ABES (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental) classifica o reúso de águas em duas grandes categorias: Potável e não Potável. Reúso potável pode ser direto, quando o esgoto recuperado, por meio de tratamento avançado, é diretamente reutilizado no sistema de água potável, não é lançado no meio ambiente ou indireto, decorrente de ações planejadas ou não. O reúso indireto não planejado da água ocorre quando a água utilizada em alguma atividade humana é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. O reúso indireto planejado da água ocorre quando os efluentes, depois de tratados, são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para ser utilizada a jusante, de maneira controlada ao atendimento de algum uso benéfico.

3.2.6.2 Tipos de Aplicações de Água de Reúso

Há diversos tipos de reúso de água que tem sido empregado nos países industrializados, geralmente usos não potáveis: irrigação paisagística, Irrigação de campos para cultivos, usos industriais (torres de refrigeração, caldeiras, lavagem de peças, tanques e equipamentos em geral, processos industriais, combate a incêndio e simulados, etc.), recarga de aquíferos,

usos urbanos (combate a incêndio, descarga de vasos sanitários, lavagem de veículos, lavagem de ruas e calçadas, lavagem de máquinas e equipamentos em geral), controle de poeira em suspensão, construção, etc.

3.2.6.3 Tecnologia para Tratamento de Água para Reúso

O desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas residuárias, bem como o aperfeiçoamento daquelas já existentes, contribui de forma significativa à preservação e/ou elevação da qualidade das águas. Inúmeros estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de reduzir a toxicidade dos efluentes, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas, sobretudo viabilizar o reúso. No setor industrial não existem soluções uniformes para o tratamento de efluentes. Cada processo possui características próprias com relação ao consumo de água e à qualidade e vazão dos efluentes gerados. Até mesmo plantas industriais de um mesmo segmento possuem consumos de água e geração de efluentes diferenciados, não somente quanto à vazão, mas também em relação à característica de seus efluentes, devido à não similaridade de fontes de abastecimento de água, ao uso de equipamentos distintos para executar etapas equivalentes do processo e a qualidade da matéria-prima empregada também pode influenciar. Por outro lado, na agricultura e no uso residencial (urbano), a qualidade dos efluentes é mais uniforme e assim os tratamentos

disponíveis e utilizados para recuperação da água podem ser mais padronizados.

Como projeto pioneiro, deve ser verificado se há informações bibliográficas com experiências no ramo de atividade em questão, realização de ensaios de laboratório que irão subsidiar a tomada de decisão na escolha do sistema de tratamento e também sobre a necessidade de segregação dessas águas.

Há diversas tecnologias disponíveis no mercado para tratamento de água para reúso, todavia, a escolha dependerá da qualidade da água requerida. Metcalf e Eddy (2003) consideram como principais variáveis as características da água residuária a ser tratada e os requisitos de qualidade requeridos para o uso definido.

Em algumas situações poderá ser necessário efetuar ajustes de pH, especificamente observado em águas pluviais.

Morelli (2005) ressalta que a sequência de operações e de processos pode ser desde uma simples remoção de sólidos sedimentáveis por sedimentação, ou até mesmo um conjunto relativamente amplo que inclui oxidação biológica ou química, coagulação química, filtração, remoção de sólidos dissolvidos, desinfecção, etc.

3.2.6.4 Legislação específica sobre a Qualidade de Água de Reúso

Várias são as propostas de estabelecimento de padrões de qualidade, mas deve-se ter cautela na definição em leis, pois é menos complexo

restringir do que abrandar. Estudos de casos geram conhecimento para melhor fundamentar as características de cada fonte e definir quais são os melhores indicadores de qualidade para cada caso, até que haja definição de critérios para a água de reúso. Os princípios básicos de qualidade devem ser observados, mas os limites não podem ser comparados com o padrão de potabilidade, adotado para água destinada para abastecimento de consumo humano.

⊙ **Brasil**

Tanto no âmbito da Legislação Federal brasileira quanto à do Estado de São Paulo são estabelecidas políticas e sistemas de gestão de recursos hídricos. A Lei nº 9.433/97 (federal) e Lei nº 7663/91 (estadual) representam um avanço na valoração e valorização da água. Seus princípios básicos são: plano de recursos hídricos, outorga de direito de usos das águas, cobrança pelo uso da água, enquadramento dos corpos d'águas e sistemas de informações sobre recursos hídricos. Observa-se que os princípios básicos dessas leis são comuns, as quais criam e disciplinam instrumentos de gestão de recursos hídricos que visam à sustentabilidade ambiental e econômica. Da mesma forma a Resolução CONAMA nº 357/05 e sua alteração (federal) e Decreto nº 8468/76 (estadual) são similares, sendo a responsabilidade de fiscalização no Estado de São Paulo atribuída à CETESB, que realiza monitoramento da qualidade dos mananciais e punições de degradação dos mesmos.

Dentre outros diplomas legais, decorrentes do Código de Águas Brasileiro, citamos a criação da ANA (Agência Nacional de Águas), criada em julho de 2000, tem como missão básica a implantação do sistema nacional de recursos hídricos. A ANA possui participação na execução da Política Nacional de Recursos Hídricos, apoiando os Conselhos Nacionais e Estaduais de Recursos Hídricos, bem como os respectivos Comitês de Bacias Hidrográficas, fornecendo subsídios técnicos na implantação desta política.

Cabe ainda destacar que a legislação brasileira sobre recursos hídricos é um modelo ambicioso de gestão do uso dos rios e, onde as decisões sobre os usos dos rios em todo o país serão tomadas pelos Comitês de Bacias Hidrográficas, que são constituídos por representantes da sociedade civil (1/3), do estado (1/3) e dos municípios (1/3). Portanto, é imprescindível a conscientização da sociedade como um todo, apontando os problemas de sua comunidade, região. Efetivamente, cobrando as ações definidas para minimizar a degradação por ocupação indevida, poluição ambiental, enfim todos os fatores que direta ou indiretamente afetam os recursos hídricos.

O Comitê da Bacia da Baixada Santista contempla a elaboração de um plano de bacia, que visa identificar os problemas apontados pelos diferentes segmentos da sociedade, obtendo-se assim uma melhoria de qualidade ambiental da região e, possibilitando a construção de novos paradigmas que paulatinamente irão consolidar a valorização dos recursos hídricos.

⊙ Estados Unidos

Nos EUA, a USEPA possui também possui legislação específica, mas considera que as ações devem ser descentralizadas. A USEPA (2004) possui regulamentação de água de reúso diferenciada como pode ser verificada no manual *Water Reuse Regulations and Guidelines* nos Estados Unidos, que apresenta um compilado de dados referentes às legislações dos diferentes estados, conforme Tabela 6.

<i>Continuação</i>												
Estado	Regulamentos	Diretrizes	Urbano irrestrito	Urbano restrito	Agricultura (cultivo de alimentos)	Agricultura (cultivo de não alimentos)	Recreacional irrestrito	Recreacional restrito	Ambiental	Industrial	Recarga de aquífero (não potável)	Potável indireto
New Jersey		X	X	X	X	X				X		
New México		X	X	X	X	X						
New York		X				X						
North Carolina	X		X	X						X		
North Dakota		X	X	X		X						
Ohio		X	X	X		X						
Oklahoma	X			X	X	X						
Oregon	X		X	X	X	X	X	X		X		
Pennsylvania		X										
Rhode Island												
South Carolina	X		X	X						X		
South Dakota		X	X	X		X			X			
Tennessee	X		X	X		X						
Texas	X		X	X	X	X	X	X		X		
Utah	X		X	X	X	X	X	X		X		
Vermont	X											
Virginia												
Washington		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
West Virginia	X				X	X						
Wisconsin	X					X						
Wyoming	X		X	X	X	X						

FONTE: USEPA, 2004

Em 2007, um seminário objetivou a revisão do Projeto NDWCPT (*National Decentralised Wastewater Research and Capacity Development Project*) para estabelecimento de metas e envolvimento de um número maior de segmentos da sociedade, tais como, o envolvimento dos líderes

comunitários, entidades reguladoras no âmbito regional e/ou federal, prestadoras de serviços, universidades para identificação de oportunidades de locais de captação e tratamento de águas pluviais, visando integrar e garantir a sustentabilidade dos sistemas hídricos. Da mesma forma que o nosso Comitê de Bacias também é liberado recursos para financiamento dos projetos pela USEPA.

⊙ **União Européia**

A União Européia considera no seu Artigo 12 da WFD (WFD, 2000) que *"as águas residuais tratadas devem ser reutilizadas sempre que for adequado"* e incentiva uma abordagem mais holística das opções disponíveis e as autoridades devem ser incentivadas para avaliar os custos e benefícios dessas oportunidades de reúso. A adequação de uma aplicação não é legalmente definida pela legislação e a União Européia considera que isso cria confusão e reduz a oportunidade para projetos benéficos. Reúso de água também é incentivada pelo IPPC (IPPC, 2008). A EUREAU (2009) considera os seguintes benefícios do reúso de água:

- Diminuição da procura de água potável e agrega valor à água;
- Preservação da água potável com melhor qualidade com o uso da água recuperada para uso não potável;
- Redução dos custos de energia em comparação com as águas subterrâneas profundas, a importação ou a dessalinização;
- Redução dos custos de água nas indústrias, utilizando água recuperada;

- São valiosos nas estiagens como alternativas de água para a indústria e irrigação;
- Redução dos custos de remoção de nutrientes para proteger as águas de superfície através da irrigação;
- Redução na descarga de nutrientes para o meio ambiente e a perda de água doce para o mar;
- Aumento do valor da terra no desenvolvimento de sites com irrigação;
- Aumento dos benefícios ecológicos locais, a proteção contra cheias e do turismo, irrigação urbana, a proteção da balneabilidade e reduz a necessidade e custo de emissários submarinos longos;
- Reduz os problemas de captação de águas superficiais e subterrâneas;
- Melhor gestão da recarga das águas superficiais e subterrâneas para aperfeiçoar a qualidade e a quantidade;
- Integração com todas as partes do ciclo das águas antrópicas, permitindo a coesão entre todas as entidades reguladoras e indústrias de toda a Europa.

3.2.6.5 Critérios para Determinação da Qualidade da Água para Reúso

A ausência de uma classificação específica para o reúso de água na literatura especializada conduz para a adoção da mesma classificação de água para fins urbanos e domésticos.

O reúso da água com a finalidade para o consumo humano deve atender rigorosamente aos parâmetros estabelecidos pela Portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde.

Hespanhol (1999) *apud* Rodrigues (2005) enfatiza que o número de parâmetros necessários para a avaliação de água potável tem aumentado significativamente, seja pelo elevado número de produtos químicos utilizados para as diferentes finalidades, ou seja, até mesmo pelo desconhecimento dos efeitos diversos compostos presentes na água. Comenta ainda que nos EUA em 1925, cerca de vinte e cinco parâmetros definiam a avaliação da qualidade da água de consumo humano e atualmente utilizam cerca de duzentos e, no entanto, acreditam que esse aumento não assegura uma água de melhor qualidade à época.

Umbuzeiro et al. (2010) sugerem que nos casos em que não há informações toxicológicas das substâncias a exposição dos organismos deve ser reduzido ao máximo até que doses seguras possam ser estabelecidas. Os autores reportam ainda que na Alemanha, com base em estudos científicos e o princípio da precaução, utilizam o valor provisório de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (padrão de potabilidade) e o risco é calculado baseada na equação $\text{risco} = \text{dose} \times \text{exposição}$.

Os riscos ao reúso estão associados a uma série de contaminantes, que podem ser divididos em químicos e biológicos.

Na Tabela 7 constam alguns dos compostos químicos (USEPA, 1999) que podem atingir as águas seja de origem doméstica, ou seja, industrial e as doenças associadas à sua ingestão.

Tabela 7 – Compostos químicos e doenças associadas (USEPA, 1999)

Composto Químico	Órgãos Afetados
Inorgânicos	
Ácidos haloacéticos (*)	(RC)
Arsênio	Pele, sistema nervoso
Asbestos	Pulmão (RC)
Bário	(Distúrbios gastrointestinais)
Berílio	Ossos e pulmões (RC)
Bromato(*)	Fígado, rins, sistema nervoso (RC)
Cádmio	Fígado, rins, ossos, circulação
Chumbo	Rins, sistema nervoso (RC)
Cianetos	Baço, cérebro, fígado
Clorito(*)	(RC)
Cobre	(Distúrbios gastrointestinais)
Cromo Total	Fígado, rins, circulação
Fluoretos	Ossos (fluorese)
Mercúrio	Rins, sistema nervoso central
Níquel	Fígado, coração, sistema nervoso
Nitratos	(Metemoglobinemia)
Nitritos	(Metemoglobinemia)
Selênio	Rins, sistema nervoso
Tálio	Fígado, rins, cérebro, intestinos

Continuação

Composto Químico	Órgãos Afetados
Orgânicos Sintéticos	
Dioxinas	(RC)
2,4,5 –t TP (Silvex)	Fígado, rins
2,4- D	Fígado, rins, sistema nervoso
Acrilamida	Sistema nervoso (RC)
Alacloro	(RC)
Aldicarb	Sistema nervoso
Atrazina	Fígado, rins, pulmões coração (RC)
Carbofuran	Sistema nervoso e reprodutivo
Clordano	Fígado, rins, baço (RC)
Dalapon	Fígado, rins
Dietilhexil Adipato	Fígado, sistema reprodutivo
Diclorobromopropano	(RC)
Dietilhexil Ftalato	(RC)
Dinoseb	Tireóide, órgãos reprodutivos
Diquat	Olhos, rins, fígado, estômago, intestino
Endotal	Fígado, rins, sistema gástrico
Endrin	Fígado, rins, coração
Epiclorohidrin	(RC)
Heptacloro	(RC)
Epóxido de Heptacloro	(RC)

Continuação

Composto Químico	Órgãos Afetados
Orgânicos Sintéticos	
Hexaclorobenzeno	(RC)
Hexaclorociclopentadieno	Rins, estômago
Lindano	Fígado, rins, sistema nervoso
Metoxicloro	Fígado, rins, sistema nervoso
Oxamil (Vidato)	Rins
Benzo(a)pireno	(RC)
Bifenilas policloradas	(RC)
Pentaclorofenol	(RC)
Picloram	Fígado, rins
Simazina	(RC)
Toxofeno	(RC)
Dibrometo de Etileno	(RC)
Glifosato	Fígado, rins, sistema reprodutivo
Orgânicos Voláteis	
1,1,1 - Tricloroetano	Sistema nervoso
1,1,2 - Tricloroetano	Fígado, rins
1,1- Dicloroetileno	Fígado, rins
1,2,4- Triclorobenzeno	Fígado, rins
1,2- Dicloroetano	(RC)
1,2 - Dicloropropano	(RC)
Benzeno	(RC)

Continuação

Composto Químico	Órgãos Afetados
Orgânicos Voláteis	
Cloraminas (*)	Anemia hemolítica
Cloreto de Vinila	(RC)
Clorobenzeno	Fígado, sistema nervoso
Diclorometano	(RC)
Estireno	Fígado, sistema nervoso (RC)
Etilbenzeno	Fígado, rins, sistema nervoso (RC)
o-Diclorobenzeno	Fígado, sistema nervoso
p-Diclorobenzeno	(RC)
Tetracloroeto de Carbono	(RC)
Tetracloroetileno	(RC)
Tolueno	Fígado, rins, sistema nervoso
Tricloroetileno	(RC)
Trihalometanos - THM(*)	Anemia hemolítica
Xilenos	Fígado, rins, sistema nervoso

FONTE: USEPA (1999); (*) Subprodutos da desinfecção; (RC)- Risco de câncer

Já os contaminantes biológicos representados pelos microorganismos patogênicos originados de fezes e urinas de homens e animais presentes nos esgotos domésticos podem ser disseminados por veiculação hídrica (Rodrigues, 2005). Os microorganismos que podem ser encontrados nos esgotos são bactérias, vírus, helmintos e protozoários.

Toda e qualquer forma de reúso de água não deve acarretar problemas de saúde pública, deve haver aceitação da água pelo usuário, deve ser observada a preservação do meio ambiente e, a qualidade da fonte da água para reúso e, a adequação da qualidade da água ao uso pretendido.

As exigências mínimas para o reúso dependem da finalidade do uso da água, por exemplo, para irrigação, rega de jardim, lavagem de pisos, não deve apresentar mau cheiro; não deve conter componentes que agridam as plantas ou que estimulem o crescimento de pragas; não deve ser abrasiva ou corrosiva; não deve manchar superfícies; não deve propiciar infecções ou a contaminação por vírus ou bactérias prejudiciais à saúde humana.

A utilização de fontes que apresentam menor potencial de contaminação deve ser priorizada e a cautela na decisão nas finalidades de reúso, de forma a proteger a saúde da população. O reúso é incentivado no sentido de poupar o seu uso em finalidades que não necessitam de um controle tão rigoroso e propiciam uma melhor gestão das águas pluviais gerados de uma atividade industrial e do recurso hídrico.

No manual da USEPA (2004) no seu Capítulo 4 encontram-se várias regulamentações para diferentes finalidades de reúso. Na Tabela 8 representa a regulamentação de água de reúso industrial¹ de alguns parâmetros nos EUA.

Tabela 8 – Limites máximos propostos pela USEPA

Estados	Arizona	Califórnia	Flórida	Havaí	Nevada	Texas	Washington
Tratamento	NR ²	T*	T**	T*	NR	NS ³	T*
DBO ₅	NR	NS ¹	20 mgL ⁻¹	NS	NR	20 mgL ⁻¹	NS
TSS	NR	NS	20 mgL ⁻¹	NS	NR	---	NS
Turbidez	NR	NS	NS ³	NS	NR	3 NTU	NS
		Total	Fecal	Fecal		Fecal	Total
Coliformes		23	200	23		200	23
(NMP ⁴ / 100 mL)	NR	média	média	média	NR	média	média
		240	800	200		800	240
		(máx)	(max)	(máx)		(máx)	(máx)

¹ Todas as exigências do estado são valores mínimos. Tratamento adicional pode ser necessário, dependendo da exposição pública. Regulamentos complementares para sistemas industriais estão contidas no Apêndice A (USEPA, 2004).

² NR - Não regulamentado pelo estado

³ NS - Não especificado pela regulamentação

⁴ NMP- Números Mais Provável

*T- Oxidação e desinfecção

**T - Tratamento secundário e desinfecção

Ainda para reúso industrial no manual (USEPA, 2004) consta a sugestão de limites máximos para diversos usos, tais como compactação do solo, controle de material particulado, alguns tipos de lavagem, adição em concretos, torres de resfriamento, etc., que são pH (6-9); DBO₅ <30 mg L⁻¹;

TSS < 30 mg L⁻¹; coliformes fecais < 200 NMP/100 mL; Cloro residual ≥1 mg Cl₂ L⁻¹.

Todavia, ressaltamos que a qualidade da água de reúso depende da finalidade da sua aplicação. No Brasil, o assunto vem sendo conduzido de uma forma tímida, alguns segmentos e especialistas estão estudando a matéria e sugerindo limites máximos para alguns parâmetros.

A SABESP tem desenvolvido estudos para definir valores máximos para a água de reúso oriundo do sistema de tratamento de efluente da ETE do ABC (região metropolitana de Santo André, São Bernardo e São Caetano), após filtração e desinfecção baseado em normas nacionais e internacionais.

Mancuso e Santos (2003) sugerem estabelecer um conjunto de características físicas, químicas e biológicas, que, do ponto de vista qualitativo são definidas a partir de conhecimento técnico científico.

Diferentes indicadores e diferentes níveis de identificação são usados em programas de qualidade da água em diferentes países, estados e regiões. Atualmente, os coliformes termotolerantes são os indicadores por excelência de contaminação fecal. Os mais usados são *E. coli*, Coliformes (totais e fecais), *Streptococos* fecais (*Enterococos*). Outro critério a ser usado como comparativo é o da balneabilidade para a finalidade de reúso já que não se trata de água de consumo. A Resolução CONAMA nº 274 de 2000 estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa dos níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar as condições de

balneabilidade. Considera-se como satisfatória: quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras obtidas em cada uma das cinco semanas anteriores, colhidas no mesmo local, houver no máximo 1.000 coliformes fecais (termotolerantes) ou 800 *Escherichia coli* ou 100 *Enterococos* por 100 mL e consideradas impróprias quando, for verificada para um único valor obtido na amostragem for superior a 2500 coliformes fecais (termotolerantes) ou 2000 *Escherichia coli* ou 400 *Enterococos* por 100 mL.

Mancuso e Santos (2003) recomendam a utilização de ozônio em sistemas de reúso devido o seu elevado potencial de germicida, destruindo 100% de vírus, bactérias e outros patógenos.

A utilização de testes toxicológicos auxilia na avaliação da qualidade da água para um determinado uso. Em relação às condições sanitárias, se a fonte de água para reúso for suspeita de contaminação patogênica a caracterização bacteriológica (coliformes termotolerantes) deve ser incluída na avaliação da sua qualidade. Os resultados podem ser comparados aos estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde, que são bastante conservativos.

3.2.6.6 Uso Racional da Água

Os procedimentos de redução de consumo de água podem ser iniciados em instalações primárias como as administrativas, eliminando-se vazamentos, torneiras com sensores, lavagem de pisos de áreas administrativas, reposição de perdas em circuitos de resfriamento de água,

etc. Na área operacional dos terminais e das indústrias recomendamos a utilização da água com alta pressão para lavagem de tanques, equipamentos em geral, pisos, que reduz o volume de água necessária, sem prejudicar a qualidade da limpeza. Avaliar a quantidade mínima de água necessária para a realização da limpeza, assim como aproveitá-la para primeira lavagem de outros tanques, equipamentos deve ser baseada na experiência e na qualidade de limpeza pretendida.

3.2.6.7 Casos de Sucesso de Reúso

No sentido de fomentar o reúso, a CETESB disponibiliza no site (CETESB, 2010a) uma relação de empreendimentos que declaram benefícios ambientais em suas atividades industriais.

3.2.6.8 Importância da Cobrança do Uso da Água

Com a promulgação da Lei 12.183 de 20/12/2005 que legisla sobre a cobrança pelo uso da água, regulamentou mais um importante instrumento da política estadual de gerenciamento de recursos hídricos, que é a cobrança pela utilização de recursos hídricos no domínio do Estado de São Paulo. Conforme preconiza a referida Lei, o produto da cobrança estará vinculado às bacias e serão aplicados em financiamentos, empréstimos ou a fundo perdido, em conformidade com o aprovado pelo respectivo Comitê de Bacia.

A fixação dos valores a serem cobrados levará em conta, entre outros aspectos: a) a classe de uso preponderante em que o corpo d'água estiver enquadrado no local de uso; b) a carga poluidora lançada e suas características de vazão, físico-químicas e biológicas e, c) as características de vazão, físico-químicas e biológicas do corpo receptor.

Certamente a cobrança é um instrumento que auxiliará no disciplinamento do uso da água, mediante a necessidade de obtenção da outorga de uso da água, licenciamento ambiental e monitoramento para verificação do enquadramento dos corpos d'água, elementos estes, fundamentais para o planejamento e gestão ambiental do desenvolvimento regional.

3.3 Legislação Ambiental

A preocupação com a preservação do meio ambiente a partir da década de 70 criou uma série de exigências legais às atividades potencialmente poluidoras ou causadoras de degradação ambiental. Contudo, esse conjunto de leis, normas, resoluções deve ser rigorosamente cumprido por todas as atividades que possam causar algum impacto ambiental e devidamente fiscalizado e monitorado para garantir o efetivo controle ambiental.

A partir da vigência do Decreto Estadual nº 8460/76 e suas alterações (São Paulo, 1976) várias empresas foram instadas para passar a regularizar as suas instalações. Todavia, a atividade de armazenagem de produtos

químicos somente foi inserida como atividade licenciável e, em 1984 com o advento do Decreto n.º 22.032/84. Em 1986, no âmbito federal foi regulamentada a necessidade de avaliação de impacto ambiental dos terminais químicos com base em Estudo de Impacto Ambiental – EIA e seu respectivo Relatório de Impacto Ambiental - RIMA de acordo com a legislação vigente (Resolução CONAMA Nº 1 de 1986). Nesse contexto, são levadas em conta as características específicas do local de implantação e todas as peculiaridades do empreendimento. Todavia, para alguns empreendimentos, o licenciamento ambiental, a critério dos órgão ambiental, poderá utilizar-se de instrumento de avaliação mais simplificadas, conforme previsto na Resolução CONAMA nº 237 de 1997.

O licenciamento das fontes de poluição é realizado pela CETESB e SMA (Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo). Os empreendimentos que não atendem a legislação ambiental em vigor estão sujeitos às infrações, podendo ser advertência; multa de 10 a 10.000 vezes o valor da Unidade Fiscal do Estado de São Paulo (UFESP); interdição temporária ou definitiva; embargo; demolição; suspensão de financiamentos e benefícios fiscais; apreensão ou recolhimento temporário ou definitivo.

A legislação estabelece as penalidades quando do descumprimento das normas ambientais e podem até culminar no pagamento de multas pesadas, na interdição do empreendimento e ou mesmo seus responsáveis podem ser envolvidos em processos de reparação de danos e ações criminais, previstos pela Lei Federal nº 9605 de 1998 (Lei de Crimes Ambientais).

No Estado de São Paulo, a SMA e a CETESB, assim como a atuação de promotores públicos são bastante atuantes na prevenção e na punição quando da constatação de danos ambientais.

Recentemente, por meio da Resolução nº SMA 22/07 institui o Licenciamento Ambiental Unificado que é um dos Projetos Ambientais Estratégicos da Secretaria do Meio Ambiente, que busca responder a uma demanda legítima da sociedade paulista e do próprio Sistema Estadual de Meio Ambiente de simplificar, racionalizar, regionalizar e agilizar os procedimentos do licenciamento ambiental, por meio de uma otimização dos recursos do Estado para o desempenho dessa atribuição, sem prejuízo da transparência, rigor, qualidade e eficiência. A unificação descentralizada do corpo técnico da Diretoria de Controle da CETESB, do antigo DEPRN no espaço físico das futuras 56 Agências Ambientais do Estado de São Paulo objetivou o aprimoramento de procedimentos e de instrumentos de licenciamento e de gestão ambiental, particularmente na área da Tecnologia da Informação e no campo normativo são as metas a serem atingidas pela nova estrutura do órgão ambiental do Estado de São Paulo.

O licenciamento ambiental das atividades industriais passa por três fases distintas (CETESB, 2010b):

➤ Licença Prévia (LP): concedidas na fase preliminar do planejamento do empreendimento ou atividade aprovando sua localização e sua concepção, atestando a viabilidade ambiental e estabelecendo os requisitos básicos e condicionantes a serem atendidos nas próximas fases de sua implementação;

- Licença de Instalação (LI): autoriza a instalação do empreendimento ou atividade de acordo com as especificações constantes nos planos, programas, termos de referências e projetos aprovados, incluindo as exigências e condicionantes;
- Licença de Operação (LO): autoriza a operação da atividade ou empreendimento, após a verificação do efetivo cumprimento dos projetos implantados, bem como as medidas de controle ambiental e condicionantes determinadas para a instalação. Para avaliação das eficiências dos sistemas de tratamento e de controle implantados está prevista a concessão de Licença de Operação a Título Precário (LOTP).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da Atividade Portuária

Dentre as atividades portuárias estão inseridas os terminais retroalfandegados, que operam com cargas fracionadas de produtos químicos e os terminais de armazenagem de produtos líquidos a granel, que operam com substâncias inflamáveis, tóxicas, oxidantes, corrosivas. Tais produtos são utilizados em processos industriais e/ou como abastecimento de derivados de petróleo que compreendem os óleos combustíveis, gasolina. Encontram-se também inseridos os terminais destinados para operar os granéis sólidos com produtos tais como: fertilizantes, rochas, barrilha, açúcar, trigo, soja, etc. e os granéis gasosos que manuseiam principalmente GLP (Gás Liquefeito de Petróleo).

As atividades portuárias com movimentação de cargas a granel e fracionadas de produtos químicos em terminais portuários públicos e privados e as indústrias representam as principais fontes potenciais de poluição ambiental no Porto Organizado de Santos, que abrange trechos definidos pela CODESP nas duas margens do estuário. Essas atividades culminam na emissão de efluentes, disposição de resíduos, acidentes ambientais e passivos ambientais. Além disso, as atividades urbanas geram resíduos sólidos e esgotos domésticos que são de preocupação ambiental.

O Porto de Santos está em contínuo processo de expansão próximo de áreas ecologicamente sensíveis, com grande vulnerabilidade de causar impactos ambientais aos manguezais, ao sistema estuarino e, sobretudo, à população local. A Figura 10 mostra a vulnerabilidade desses impactos, tornando-se indispensável envidar esforços na adequada gestão ambiental desses empreendimentos, de forma a reduzir as contribuições de contaminantes ao sistema estuarino e atender aos limites estabelecidos para a qualidade do ar da região e, sobretudo proteger a saúde da população.



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 10 – Proximidades terminal x comunidade x mangue

As ações de controle vêm sendo efetuadas pela CETESB por meio de vistorias periódicas nas instalações dos empreendimentos e quando constatada a não conformidade ambiental são requisitadas medidas, visando à adequação de suas operações frente às normas e à legislação ambiental vigentes. Os empreendimentos devem instalar, operar e manter seus

equipamentos operacionais e de controle de poluição adequadamente, que são periodicamente avaliados pela CETESB. Há também outras instituições com atribuições fiscalizatórias e competências específicas, atuando no Porto de Santos.

A Baixada Santista é bastante complexa devido à diversificação da atividade portuária, à poluição gerada pelos complexos industriais, à carência de saneamento básico, às constantes dragagens no estuário e à disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios no passado, além dos derramamentos de óleo e outras substâncias tóxicas nos cursos d'água. Em toda a região ocorreu impacto nos ecossistemas costeiros, especialmente nos manguezais, com o concomitante aumento da turbidez, da eutrofização e da contaminação das águas costeiras. Vários municípios lançam esgotos através de emissários submarinos (Santos, Praia Grande e Guarujá), comprometendo a qualidade do ambiente marinho. Para essas fontes está sendo exigida pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, a implantação de sistema de tratamento primário, de forma a minimizar os impactos no ecossistema.

4.2 Delineamento do Estudo

A avaliação e gestão ambiental integrada ao longo dos 10 anos de estudo foi focada na investigação e no desenvolvimento de abordagens para resolução dos problemas ambientais, atreladas ao uso da ciência e de

tecnologias, que auxiliaram no processo de tomada de decisão na gestão ambiental e na regulamentação.

A pesquisa iniciou-se por meio de visitas técnicas em terminais de produtos químicos líquidos a granel, terminal de lavagem de isocontêineres e duas indústrias químicas, localizados no Porto Organizado de Santos, que permitiram a constatação das práticas operacionais adotadas no gerenciamento ambiental, bem como objetivaram a elaboração de propostas de sistematização de procedimentos gerenciais e operacionais para a prevenção e o controle ambiental. As indústrias foram escolhidas em função das características dos efluentes com miscelâneas de contaminantes geradas em cinco plantas industriais direcionadas para o mesmo sistema de tratamento de lodos ativados e pelo seu descarte no sistema estuarino.

Este é um estudo de dez anos realizado no Porto de Santos, o maior e mais complexo da América Latina. Conta com produtivos terminais especializados em granéis sólidos, gasosos e líquidos e, contêineres, compreendendo uma área total de 7,7 milhões de m², com 64 berços de atracação, dos quais 7 (privativos) são destinados para movimentar produtos químicos líquidos a granel. Atualmente, onze terminais químicos a granel operam com cerca de 520 tanques com volume total de 1 milhão de m³ e dois encontram-se em fase de implantação. Além disso, conta com armazéns com produtos químicos fracionados e granéis sólidos e pátios de contêineres. A movimentação vem crescendo a cada ano, atingiu 13,5 milhões de toneladas de granéis líquidos, em 2008, representando 17% do

total de produtos líquidos, sólidos e gasosos e com atração de 5763 navios atracados no mesmo período (CODESP, 2009).

Oito terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos a granel e um de lavagem de isotanques foram estudados e, identificados pelas letras “A” até “I”, bem como duas indústrias químicas denominadas como ‘IA” e “IB”.

As características das atividades foram analisadas, observando-se os procedimentos operacionais a gestão ambiental adotados, envidando esforços para melhorar as práticas operacionais e a implantação de melhores tecnologias práticas disponíveis em suas instalações.

Além da compilação dos resultados dos laudos das análises químicas, biológicas e ecotoxicológicas, que foram obtidos na CETESB - Agência Ambiental de Santos.

Foi efetuado também um levantamento de dados relativos ao consumo de água potável para uso doméstico e industrial, às áreas de contribuição de água pluvial; índice pluviométrico, tipos e quantidades de efluentes gerados e de alternativas de sistemas de tratamento e destinação adotados, vazões de efluentes, informações essas, necessárias para identificar e subsidiar o gerenciamento de efluentes e de águas pluviais, possibilitando demonstrar a adequada gestão ambiental num contexto de desenvolvimento econômico sustentável.

Além disso, foram também conduzidos testes, aplicando a tecnologia de oxidação química, por ozonização, nas águas pluviais originadas dos

sistemas de contenção dos tanques dos terminais e nos efluentes tratados em sistema de lodos ativados das indústrias estudadas.

4.3 Localização da Área do Estudo

Os terminais de armazenagem de produtos químicos a granel (tancagem) e os seus píeres/berços de atracação (Figura 11) considerados neste estudo estão localizados à margem direita (Figura 12- Santos/Alemoa) e esquerda (Figura 13 e 14 - Guarujá, Santos/Iha Barnabé) no Porto Organizado Santos (Figura 11). Os terminais não serão nominados neste estudo, uma vez que, o objetivo foi estudar a atividade e não a evolução particular de cada terminal.



FONTE: www.google.com.br

Figura 11 - Localização dos píeres estudados



FONTE: www.google.com.br

Figura 12 – Alemoa/Santos – Píeres localizados na Alemoa/Santos na margem direita



FONTE: www.google.com.br

Figura 13 – Píeres Localizados na Ilha Barnabé/Santos na Margem esquerda



FONTE: www.google.com.br

Figura 14 - Píer localizado no Guarujá na margem esquerda

4.4 Coleta, Transporte de Amostras, Análises Físico-Químicas e Ecotoxicológicas

A coleta e a preservação das amostras e o transporte para o laboratório foi realizado de acordo com as metodologias APHA-AWWA-WEF (2005), USEPA (2006), ISO 11348-3 (2007) conforme Tabela 9. As análises foram realizadas nos laboratórios da CETESB e as metodologias adotadas obrigatoriamente são baseadas na última edição disponível.

Tabela 9– Parâmetros analisados com os respectivos métodos utilizados

Parâmetro	Nº do método	Descrição do método
Arsênio total	3113 (1)	Espectrometria
Ba, Cr, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, B (*)	3120 B (1)	Espectrometria, Absorção Atômica, Chama
BETX (**)	8260B (2)	Cromatografia/Espectrometria Massa
Cianeto total	4500 – CN (1)	Colorimetria
Cloreto total	4500- Cl- B (1)	Argentometria
Condutividade	2510 (1)	Condutimetria
COT- carbono orgânico total	5310B (1)	Combustão/Infra-vermelho
Cromo hexavalente	3500-Cr B	Espectrometria
DBO ₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio	5210 B (1)	Incubação em 5 dias a 20 ° C
DQO- Demanda Química de Oxigênio	5220 D (1)	Refluxo fechado, Colorimetria
Fenóis totais	5530 C/D (1)	Colorimetria
Fluoreto total	4110 C (1)	Cromatografia Iônica
Mercúrio total	3112 (1)	Espectrometria
Nitrogênio amoniacal	4500 -NH ₃ -N B e C/ ISO 11732 (1)	Colorimetria
Óleos e Graxas	5520 D (1)	Gravimetria
pH	4500-H B	Eletrometria
Solventes halogenados (***)	8260 B (2)	Cromatografia/ Espectrometria Massa
Sulfeto total	4500 S E (1)	Titulometria
Toxicidade aguda - <i>V. fischeri</i> (****)	Norma ISO 11348-3 (3)	Inibição de Luminescência

(1) APHA, AWWA, WEF (2005)

(2) USEPA (2006)

(3) ISO 11348-3 (2007)

(*) Ba (Bário); Cr (Cromo total); Cd (Cádmio); Cu (Cobre); Mn (Manganês); Ni (Níquel); Pb (Chumbo); Zn (Zinco) e B (Boro)

(**) BETX (Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno)

(***) Solventes halogenados (1,2 Dicloroetano, Clorofórmio, Tetracloreto de Carbono; Tetracloroetileno e Tricloroetileno).

**** 15 minutos de exposição, 15°C

Um total de 2.500 análises foi realizado em 200 amostras diferentes no período de 1998 a 2008, para avaliar o sistema de tratamento visando o atendimento ao programa de fiscalização estabelecida pela CETESB. A distribuição do número de análises por parâmetros ou por grupo de substâncias por empreendimento encontra-se na Tabela 10. Ressaltamos que foram realizadas outras análises nas águas pluviais, águas do lavador de gases e testes de ozonização nos terminais H e I e indústria IA.

Tabela 10 - Distribuição do número de análises por terminal e indústrias estudadas realizadas nos sistemas de tratamento

Parâmetros	Terminais						Indústrias		
	A	B	C	D	E	F	G	IA	IB
Inorgânicos									
Arsênio total	16	15	12	7	12	2	7	17	5
Bário total	17	15	11	8	12	3	11	18	5
Cádmio total	16	15	11	7	12	3	11	18	6
Chumbo total	16	15	11	8	13	3	12	18	6
Cianeto total	16	14	11	6	12	3	10	14	5
Cobre total	16	15	11	8	13	3	10	18	5
Cromo hexavalente	14	13	11	8	13	3	11	15	4
Cromo total	16	15	11	8	13	3	11	18	6
Fluoreto total	17	15	10	5	13	3	12	17	5
Manganês total	15	13	11	8	13	3	11	18	4
Mercúrio total	17	15	11	8	13	3	11	18	5
Níquel total	11	13	7	0	8	0	9	15	1
Nitrogênio Amoniacal	16	14	11	8	12	3	12	20	6
Sulfeto total	17	15	11	7	13	3	12	20	5
Zinco total	16	15	11	8	12	3	10	18	5
Orgânicos									
BTEX	62	55	39	27	41	10	45	71	24
Solventes Halogenados	97	75	59	47	74	15	60	107	34
Fenóis	16	14	11	8	12	3	12	19	6
Óleos e graxas	19	18	12	11	13	5	12	21	7
DQO afluente	19	18	0	12	12	5	12	19	7
DBO afluente	19	18	0	12	12	5	12	19	7
DQO efluente	19	18	11	12	13	5	13	20	7
DBO efluente	19	18	11	12	13	5	13	20	7
Ecotoxicidade Aguda (<i>Vibrio fischeri</i>)									
CE _{50,15 min}	18	18	9	12	12	6	11	22	7

Na Figura 15 constam os equipamentos utilizados para as análises ecotoxicológicas:



Figura 15 – Vista do luminômetro (a) e suporte para cubetas (b) utilizado nos ensaios de toxicidade

Os resultados das análises químicas foram expressos em mg L^{-1} , e o teste de *V. fischeri* em CE_{50} e CE_{20} (%). Os valores de CE_{50} e CE_{20} foram transformados em Unidades Tóxicas (UT) pela equação 6:

$$UT = \frac{100}{EC50} \quad (6)$$

A bactéria luminescente *V. fischeri* foi escolhida por ser uma bactéria marinha, considerada como um organismo representativo do ecossistema a ser protegido neste estudo (estuário). Além disso, o teste fornece respostas em 15 minutos, permitindo ações imediatas de controle e de prevenção.

4.5 Testes de Ozonização

Foi utilizado um gerador de ozônio (300 W; 1,35 A; 220 V; 11,3kg), concentrador de ozônio (415 W; 9,6 A; 220 V;14,3 kg) e central de controle (50 W; 0,5 A; 220 V; 2,6 kg), conforme Figura 16.



Gerador de O₃



Concentrador de O₃



Central de controle

FONTE: Brasil Ozônio

Figura 16 – Componentes do sistema de geração de ozônio

A amostra foi transferida para um tanque de cerca de 50L e para cada teste foram utilizados de 25L do efluente. A maioria dos testes foi realizada com vazões de ozônio constante (3 g/h), variando-se a concentração de ozônio aplicada em função do volume no reator e do tempo de transferência. No final de cada teste foram retiradas as amostras para análises físico-químicas, ecotoxicológicas e microbiológicas.

4.6 Análises Estatísticas

Os valores de CE₅₀ foram determinados por método estatístico, que representam a concentração de uma substância capaz de inibir 50% da

produção de luz emitida pelo organismo teste, diretamente pelo equipamento Azur Environmental-OmniTM com Software integrado, com intervalo de confiança de 95%.

Os valores de DQO foram correlacionados com as unidades tóxicas (TU) para amostras pareadas, utilizando o coeficiente de correlação linear de Pearson (r) (Costa Neto, 2002). O parâmetro DQO foi escolhido por representar a matéria orgânica recalcitrante remanescente no efluente tratado. Para efeito de cálculo, os resultados não tóxicos foram considerados como se fornecessem um CE_{50} de 100% e para as análises químicas, que apresentaram resultados abaixo do LQ foi atribuído metade do valor do limite de quantificação (LQ).

A eficácia do tratamento ao longo do tempo foi mensurada pela DBO_5 , usando o teste não paramétrico (distribuição livre), com base no ranking de dados distribuídos em duas fases. Os dados foram representados por gráficos boxplot. Em relação aos demais parâmetros também foram representados em duas fases: **1** (1998-2001) e **2** (2002-2008) pelo fato de representarem um marco na evolução da gestão ambiental integrada.

As cargas poluidoras foram obtidas a partir do produto da concentração pela vazão com as devidas correções de unidades e com base na Norma NBR 13402 (ABNT, 1995) analisadas pela distribuição de *student*, usando intervalo de confiança de 95%.

O cálculo de médias, medianas e outras análises estatísticas foi efetuado, utilizando-se o Microsoft Office Excel 2007.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Terminal de Armazenagem de Produtos Químicos Líquidos a Granel

5.1.1 Descrição da Instalação de Terminal Químico

Os terminais de produtos químicos líquidos a granel constituem-se basicamente por tanques metálicos providos de sistema de contenção para reter eventuais vazamentos, destinados ao armazenamento de graneis líquidos a serem recebidos por navios, caminhões-tanques, vagões ou vice-versa. Não há nenhum tipo de processamento industrial, atuando somente para armazenamento, sob regime de arrendamento, sendo que operam com tanques cativos, ou seja, dedicado para um único produto ou com rotatividade de produtos em função de demanda mercadológica, que representa a maioria dos terminais.

As operações de carga e descarga nos terminais são realizados por 3 modais de transporte: rodoviário, marítimo e ferroviário. Abaixo apresentamos um fluxograma na Figura 17, que mostra as principais operações desenvolvidas em um terminal químico no Porto de Santos:

- tanque ⇔ tanque (terminal)
- tanque ⇔ navio (píer de atracação)

- tanque ⇔ caminhão (plataforma de carga e de descarga)
- tanque ⇔ vagão (desvio ferroviário)
- tanque ⇒ entamboramento

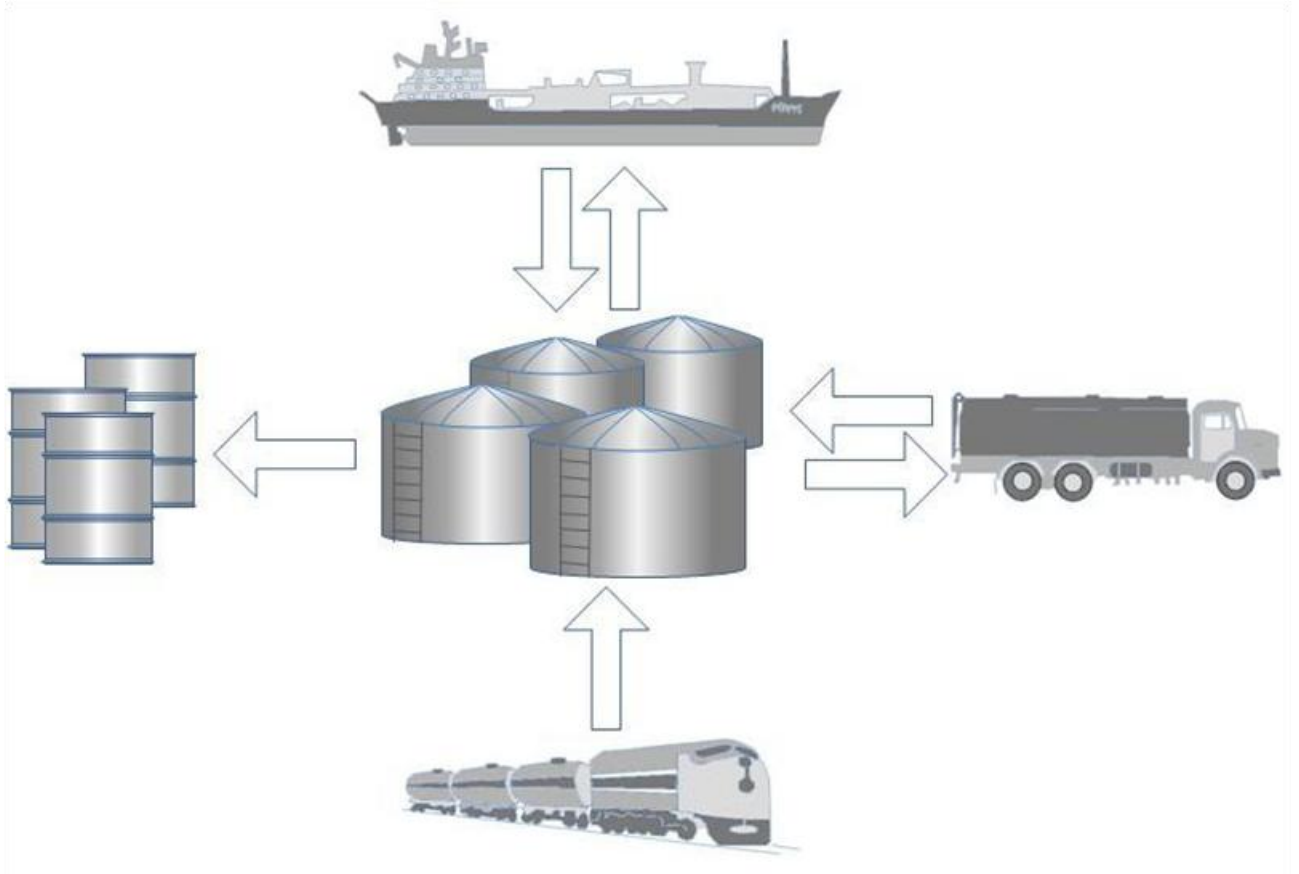


Figura 17 – Esquema com as operações de um terminal químico no Porto Organizado de Santos

5.1.2 Principais Produtos Armazenados

Há uma variedade enorme de produtos manipulados nos terminais, que são classificados por famílias, quais sejam:

- ⊙ Ácidos inorgânicos: ácidos (ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc.) e cáusticos: (solução de hidróxido de sódio e de potássio, hipoclorito de sódio, etc.);
- ⊙ Ácidos orgânicos: ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido acrílico, etc.;
- ⊙ Entre outros: aminas; acetonas; aldeídos; álcoois, glicóis; fenóis; ésteres; éteres; hidrocarbonetos aromáticos e halogenados; óleos vegetais e combustíveis; nitrilas; etc.

5.1.3 Principais Equipamentos

Os principais equipamentos são os tanques de estocagem contendo líquidos orgânicos, os quais são destinados às indústrias para utilização nos processos de produção de petróleo refinado; plantas químicas e petroquímicas, que consomem ou produzem líquidos orgânicos. Os líquidos orgânicos na indústria do petróleo são usualmente chamados de derivados de petróleo líquidos, geralmente são misturas de hidrocarbonetos tendo pressões de vapor reais diferentes. Os líquidos orgânicos na indústria química, usualmente chamados líquidos orgânicos voláteis, são compostos químicos puros ou mistura de compostos químicos com pressões de vapor reais similares.

Para as instalações dos tanques deve-se dar atenção especial ao risco do produto armazenado, reatividade, inflamabilidade, explosividade e contaminação. Os tanques mais comumente utilizados em terminais são

cilíndricos e as principais configurações são: teto fixo (horizontal ou vertical); teto flutuante externo; teto flutuante interno; teto domo flutuante externo (ou coberto); com espaço de vapor variável e sob pressão (alta e baixa). Os tanques são do tipo API (*American Petroleum Institute*) e são construídos de aço carbono ou aço inox. Normalmente são construídos sobre bases de concreto com suficiente resistência aos esforços das cargas (ABNT, 2000).

O controle dos instrumentos e sensores pode ser centralizado e acoplado a computadores com alarmes e intertravamentos, permitindo a intervenção em tempo real, bem como podem estar providos de válvula de alívio de pressão e vácuo - PVRV (*Pressure Vacuum Relief Valve*) e de emergência. Essas válvulas são instaladas sobre os tanques de armazenagem de produtos, para diminuir as perdas do produto estocado por evaporação e manter a integridade dos mesmos em caso de sobrepressão.

Cada tanque normalmente possui os seguintes acessórios:

- ✓ 2 (duas) válvulas para entrada e saída de produto do tipo gaveta ou esfera “*fire safe*”;
- ✓ 1 (uma) válvula de dreno do tipo gaveta ou esfera “*fire safe*”;
- ✓ 3 (três) bocas de inspeção/medição, sendo duas laterais e uma no teto do tanque;
- ✓ 1 (uma) válvula reguladora de nitrogênio;
- ✓ 1 (uma) rede de hidrantes e lançadores de espuma;
- ✓ 1 (uma) instrumentação de nível por sistema radar;
- ✓ 1 (uma) instrumentação de pressão;

- ✓ 1 (uma) instrumentação de temperatura;
- ✓ 1 (uma) válvula de alívio e de pressão - PVRV;
- ✓ 1 (uma) válvula de emergência.

As tubulações destinam-se à transferência de produtos entre tanques, tanques e plataformas de carregamento de caminhões e interligação com o píer ou berço de atracação dos navios e com desvio ferroviário, e entre outros sistemas auxiliares, destacamos a utilização de sistemas de ar comprimido, de nitrogênio, de água de serviço e de combate a incêndio. Todas as tubulações devem ser devidamente identificadas.

Os mangotes são utilizados para conectar os navios, terão suas extremidades flangeadas com engate rápido e apresentam grande flexibilidade e capacidade para resistir alta pressão operacional. Na Figura 18 ilustramos um navio atracado no píer de atracação onde se verifica a interface de um navio e de um terminal.



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 18 – Interface entre navio e terminal

O desvio ferroviário é a área onde são realizadas as descargas e o carregamento de vagões-tanque. O desvio ferroviário deverá dispor de sistema de contenção para reter eventuais derrames. Em função dos trilhos o bandejamento é uma das soluções normalmente adotadas, que deverá ser utilizada em todos vagões-tanque durante a descarga. As bandejas devem possuir ralos de escoamento e interligados a uma bacia de contenção, para possibilitar posteriormente o bombeamento dessas águas pluviais e eventuais derrames ao sistema de recepção de efluentes.

Na Figura 19, ilustramos um desvio ferroviário onde os vagões são recepcionados para carga e descarga de produtos a granel, que seguem por meio de tubulação até o tanque de estocagem no terminal.



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 19 – Desvio ferroviário

As plataformas de carga e descarga são os locais onde são realizadas as operações de carga e descarga dos caminhões-tanque. Essa área deverá ser impermeabilizada, ocupando toda a extensão do caminhão, e cercada por canaleta em concreto, interligada a um sistema de contenção (caixa ou poço), que por sua vez deve estar interligada a rede de drenagem que direciona os eventuais derrames e as águas pluviais, que incidirem na plataforma. Por meio de bombeamento são transferidos ao tanque de recepção para posterior tratamento. A área deve ser provida de cobertura a fim de minimizar as contribuições pluviais nos sistema de contenção e evitar

que esses sistemas tenham sua capacidade esgotada com grande frequência, requerendo avaliações com maior periodicidade.

Parque ou praça ou casa de bombas é a área onde se localizam as bombas e deve ser construída em concreto armado, provido de juntas de dilatação de material resistente. Deverá ser cercada por dique (mureta) de 15 cm e com base para instalação das bombas e provida de canaleta em concreto e, interligada a bacia de contenção, que por sua vez deve estar interligada a rede de drenagem. As bombas devem ser instaladas fora das bacias de contenção dos tanques de armazenagem de produtos químicos, de forma a evitar a inundação das mesmas, na situação de vazamento de produto, condição essa que poderá prejudicar uma ação emergencial. E, sobretudo é a principal causa de contaminação das águas pluviais nos sistemas de contenção dos tanques.

A central de transferência consiste numa área onde estão localizadas as bombas para carregamento de navios, as linhas de píer, as linhas de transferências de todos os tanques das bacias de produtos químicos. Nessa central são realizados os alinhamentos necessários para receber ou transferir produtos nos tanques do terminal. Além disso, o controle remoto deve ser efetuado em uma sala para avaliação das condições operacionais (temperatura, pressão e nível) dos tanques, entre outros pertinentes.

A unidade de utilidades tem por finalidade auxiliar as operações do terminal mediante suprimento de nitrogênio, vapor, ar de serviço e água

potável; uma central de GLP e geradores de energia que são destinados para suprir eventual falta de energia elétrica.

5.2 Gestão de Efluentes Líquidos nos Terminais Químicos

A gestão ambiental adequada deve contemplar todos os compartimentos de poluição, uma vez que, há interface nos sistemas de controle implantados nos diferentes aspectos de controle da poluição. A ação preventiva de um determinado compartimento ambiental reflete na redução de geração de efluentes líquidos e atmosféricos, resíduos e, sobretudo na redução da poluição ambiental da atividade como um todo. Nos terminais químicos, em função da elevada rotatividade de produtos nos tanques, principalmente, líquidos orgânicos, coloca-os como fontes potencialmente poluidoras, apresentando todos os aspectos de poluição ambiental (água, ar, solo). Neste estudo serão focadas prioritariamente as fontes poluidoras que incidem na geração de efluentes líquidos.

Há poucas informações acerca da logística e da gestão ambiental de efluentes líquidos relativo à atividade de terminais de armazenagem de produtos químicos e petroquímicos líquidos a granel. Não resta dúvida que trabalhos desenvolvidos e disponibilizados com resultados e indicadores de qualidade ambiental auxiliarão no controle e na prevenção de poluentes dessa atividade. Notadamente, haverá heterogeneidade na gestão ambiental das diferentes organizações decorrente das diferentes tecnologias

empregadas, limitação de recursos humanos e financeiros disponíveis, capacitação das equipes e dos métodos de gestão, entre outros.

Por outro lado, há vários estudos disponíveis na literatura científica, mostrando o estado-da-arte do gerenciamento e monitoramento dos sedimentos dos sistemas estuarinos, mas informações acerca da logística e gestão ambiental de efluentes dos terminais químicos e petroquímicos carecem de informações.

Segundo os representantes dos terminais que possuem bases em outros países reportam que as instalações seguem basicamente o mesmo padrão, mas, em relação à gestão ambiental se diferenciam seja pelas diferentes regulamentações, ou seja, pela evolução de cada região e instalação. Mas, eles salientaram que as ações fiscalizatórias realizadas pela CETESB no Estado de São Paulo são as mais rígidas e atuantes.

Em face aos atendimentos aos padrões de emissão e demais condicionantes estabelecidos se fazem necessário uma avaliação e gestão ambiental integrada nos terminais químicos, que representam destaque para o setor no Porto Organizado de Santos. Entretanto, há ainda muitas oportunidades de melhorias tanto sob ponto de prática operacional quanto de tecnologias práticas disponíveis.

5.2.1 Evolução do Controle dos Efluentes Líquidos nos Terminais

Até o final da década de 90, no Estado de São de Paulo os parâmetros para avaliação da poluição das águas nos terminais se baseavam por

parâmetros convencionais, tais como: DQO, DBO, sólidos sedimentáveis, pH, óleos e graxas.

A operação dos sistemas biológicos nos terminais portuários de produtos químicos líquidos é bastante complexa face ao tratamento ser efetuado em batelada e por receber afluentes em concentrações e características diversas contendo substâncias tóxicas que comprometem, por vezes, o processo biológico. Ainda que a eficiência de remoção da carga orgânica atinja os 80% de remoção de carga orgânica estabelecidos pela legislação estadual (São Paulo, 1976), poderá culminar na contribuição de cargas remanescentes expressivas no corpo receptor. Nesse sentido foram envidados esforços para implementar novos parâmetros de controle para os efluentes tratados, Dentre as inovações foi a implementação do parâmetro da toxicidade aguda com o *V. fischeri*.

A compilação das análises físico-químicas e ecotoxicológicas de todos os terminais estudados, ao longo dos 10 anos (1998 a 2008), identificados de "A" a "I" será mostrada no decorrer deste estudo, assim como, a evolução da prevenção e do controle ambiental nos terminais com ênfase aos efluentes líquidos.

5.2.2 Tipos de Tratamentos e Fontes de Geração de Efluentes:

As principais fontes de geração de efluentes são decorrentes das seguintes operações:

- Esgotamento de tanques

- Desgaseificação de tanques
- Lavagem de tanques, de tubulações, de equipamentos no terminal e no cais
- Águas pluviais de áreas operacionais: bacias de contenção de tanques, plataformas de carga e de descarga de caminhões, de desvio ferroviário, de parques de bombas
- Águas saturadas oriundos dos absorvedores ou lavadores de gases
- Água de combate a incêndio
- Episódios de acidentes ambientais

Os tratamentos dos efluentes industriais nos terminais são realizados em batelada constituídos por sistemas físico-químicos e biológicos, sendo que o biológico é o mais utilizado em função da presença de sólidos dissolvidos nas águas residuárias (Metcalf e Eddy, 2003). O volume de águas residuárias geradas em cada terminal varia de acordo com a logística de cada terminal. Apesar de ser relativamente pequena a descarga de um terminal químico apresenta elevada contaminação e há uma grande variabilidade na geração de efluentes devido à elevada rotatividade dos produtos químicos nos tanques.

5.2.3 Panorama Geral das Características Físico-químicas e Ecotoxicológicas dos Efluentes da Atividade dos Terminais Químicos

Na Tabela 11 mostra o compilado do panorama geral das características de todos os terminais químicos estudados ao longo dos 10 anos de estudo, divididos em duas fases para mostrar a evolução da gestão ambiental.

Tabela 11 – Faixas de valores, médias, número de análises dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos em duas fases do estudo dos terminais

Terminais de Armazenagem de Produtos Químicos a Granel						
Parâmetros	Faixa Geral	Fase 1 ⁽¹⁾		Fase 2 ⁽²⁾		Limite de emissão ⁽⁴⁾
		Nº ⁽³⁾	Média	Nº ⁽³⁾	Média	
Inorgânicos (mg L ⁻¹)	Mín-Máx					
Arsênio total	<0,02 - 0,3	20	0,01	51	0,02	0,5
Bário total	<0,08 - 14,1	26	0,21	51	0,37	5
Cádmio total	<0,005 - 0,13	23	0,01	52	0,01	0,2
Chumbo total	<0,02 - 0,5	26	0,10	52	0,22	0,5
Cianeto total	<0,006 - 2,15	26	0,05	46	0,09	1
Cobre total	<0,02 - 2,17	24	0,03	52	0,08	1
Cromo hexavalente	<0,003 - 0,16	25	0,02	48	0,02	0,1
Cromo total	<0,01 - 0,75	25	0,09	52	0,07	5
Fluoreto total	<0,7 - 64	23	9,09	52	1,36	10
Manganês total	<0,009 - 7,4	23	0,64	51	0,17	1
Mercúrio total	<0,001 - 0,009	27	0,002	51	0,001	0,01
Níquel total	<0,02 - 1,4	4	0,52	44	0,07	2
Nitrogênio Amoniacal	<0,05 - 368	24	21,41	52	4,37	20
Sulfeto total	<0,1 - 47	26	6,22	52	1,20	1
Zinco total	<0,03 - 32,1	24	0,27	51	1,11	5
Parâmetros	Faixa Geral	Fase 1 ⁽¹⁾		Fase 2 ⁽²⁾		Limite de emissão ⁽⁴⁾
Orgânicos (mg L ⁻¹)	Mín-Máx	Nº ⁽³⁾	Média	Nº ⁽³⁾	Média	
BTEX	<0,002 - 2,45	81	0,20	198	0,01	-
Solventes Halogenados	<0,0025 - 7,9	133	0,09	293	0,01	1
Fenóis	<0,05 - 50,5	25	5,15	51	0,38	0,5
Óleos e graxas	<2 - 297	37	19,19	53	4,23	20
DQO afluente	424 - 536000	35	55779	43	21425	-
DBO afluente	276 - 145000	35	24115	43	11282	-
DQO efluente	<17 - 78700	38	7182	53	353	-
DBO efluente	<1 - 13200	38	2800	53	176	<60 e >80%
Ecotoxicidade	Faixa Geral	Fase 1 ⁽¹⁾		Fase 2 ⁽²⁾		Limite de emissão ⁽⁴⁾
aguda	Mín-Máx	Nº ⁽³⁾	Média	Nº ⁽³⁾	Média	
UT- <i>V.fischeri</i>	<1-2381	41	166	45	5	-

(1) Fase 1: 1998 a 2001

(2) Fase 2: 2002 a 2008

(3) Nº de análises

(4) Decreto nº 8468/76 e Res. CONAMA nº 357/05 e suas alterações

Os valores médios das análises dos metais e Arsênio nas fases 1 e 2 não apresentaram grandes variações na ordem de grandeza das suas concentrações, bem como se apresentam em geral abaixo dos limites de emissão, comprovando a irrelevância desses parâmetros no monitoramento de efluentes nos terminais marítimos. Fato esse esperado em face da predominância de manuseio de produtos químicos orgânicos.

Diferentemente os parâmetros Fenóis, DBO, DQO, óleos e graxas, ecotoxicidade aguda apresentaram valores médios bem inferiores na fase 2, comprovando que houve uma evolução da gestão ambiental.

A DBO₅ reduziu 16 vezes em relação à primeira fase de estudo. Inicialmente os procedimentos de segregação, por vezes, não eram observados e as práticas de esgotamento ao máximo, nem sempre eram realizadas, seja pela estrutura do fundo do tanque, ou seja, pela falta de boas práticas operacionais.

As médias da ecotoxicidade aguda na fase 1 foi de UT=166 e na fase 2 em UT=5, que representa uma redução significativa da ecotoxicidade (33 vezes).

Houve variação das concentrações dos solventes halogenados nas duas fases, mas as médias permaneceram abaixo do limite de emissão (1 mg L⁻¹).

As médias concentrações do Índice de Fenóis reduziram de 5,15 para 0,39 mg L⁻¹ e de óleos e graxas de 19,19 para 4,23 mg L⁻¹, portanto,

podemos inferir que as medidas e as tecnologias adotadas melhoraram a qualidade dos descartes dos efluentes.

Na Figura 20 representa a distribuição das análises e o número de não conformidade ambiental (entre parênteses) frente à legislação brasileira (São Paulo, 1976; Brasil, 2005 e suas alterações) comparadas ao número total de análises por parâmetro ou agrupamentos:

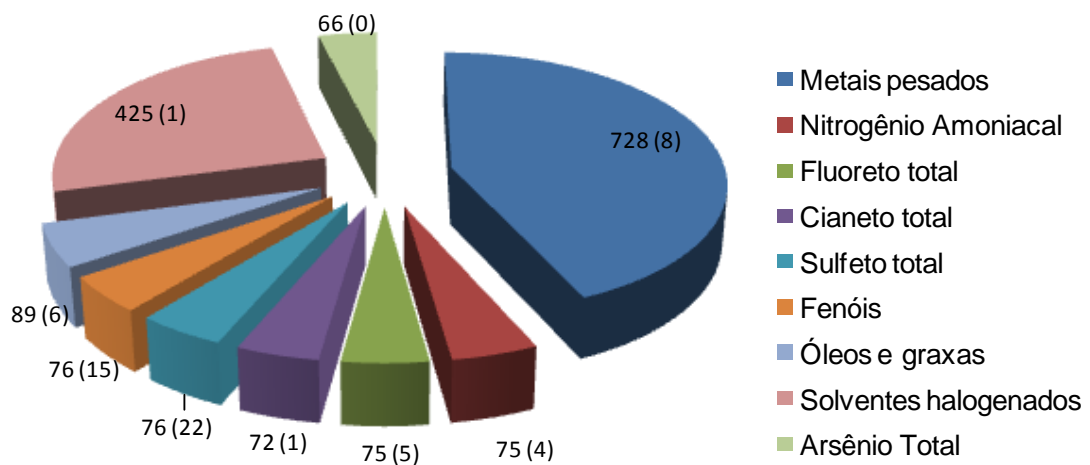


Figura 20 – Distribuição do número parâmetros e a não conformidade ambiental em relação ao Decreto Estadual nº 8468/76 e CONAMA nº 357/05 e sua alteração pela Resolução nº 397/08

Para os parâmetros *BTEX* não há padrões de emissão regulamentados no Estado de São Paulo, mas nota-se pelos valores médios das duas fases houve redução dessas concentrações nos efluentes. A fração dissolvida dos compostos orgânicos voláteis poderá ser degradada, mas concentrações acima dos limites de solubilidade em água são volatilizadas para a

atmosfera, mudando tão somente de compartimento de ambiental. Além de serem extremamente voláteis podem apresentar substâncias tóxicas e recalcitrantes. O fato dessas substâncias não serem detectadas no efluente final não necessariamente significa que houve tratabilidade adequada no sistema biológico. A sua ausência no efluente tratado não significa irrelevância no plano de monitoramento e, quando é sabido que concentrações significativas possam estar presentes no afluente, devendo portanto, ser prevista a sua caracterização. Dependendo da concentração desses compostos orgânicos voláteis (COV), eles podem causar neurotoxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade e teratogenicidade (Sapia e Morita, 2003). Por essa razão ressalta-se a importância da avaliação de COV nos afluentes, que podem ser efetuados com equipamentos portáteis, disponíveis no mercado.

Os resultados dos parâmetros Sulfeto e Nitrogênio amoniacal são normalmente associados ao processo de lodos ativados, sendo o primeiro originado pela degradação anaeróbica com deficiência de oxigênio dissolvido em algumas áreas do tanque de aeração e o segundo comumente decorrente pela adição excessiva de nutrientes no processo biológico.

Várias análises não foram concluídas principalmente pela presença de elevados teores de compostos orgânicos voláteis e outros interferentes. Segundo Eckenfelder e Grau (1991); Eckenfelder e Musterman (1995) *apud* Ferraresi (2001) quando há presença de substâncias tóxicas pode ocorrer interferência na análise da DBO₅. A Figura 21 representa os percentuais de

análises de DBO₅ e DQO não concluídas realizadas nas 78 amostras de afluentes e nas 91 de efluentes tratados.

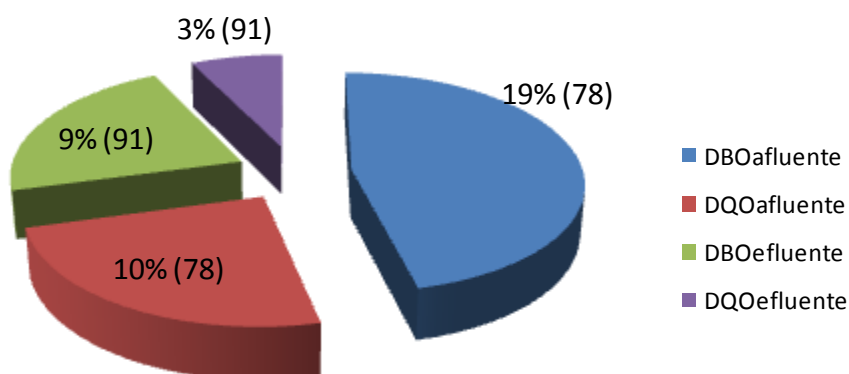


Figura 21 - Percentuais de amostras não concluídos de DBO₅ e DQO de afluentes e efluentes nos terminais químicos estudados

Wang et al. (2002), Dalzell et al. (2002); Sapia e Morita (2003); Daniel et al. (2004); Mantis et al. (2005); Alvarenga et al. (2007); Mendonça et al. (2009) reportam que a abordagem ecotoxicológica juntamente com a análise química tem auxiliado na avaliação dos riscos ambientais decorrentes dos descartes. Os autores também mencionam que podem ser empregados na gestão ambiental de outras formas de reutilização de efluentes e de lodos do sistema de tratamento e avaliação da tratabilidade de afluentes, maximizando a proteção de ecossistemas e os riscos à saúde humana.

5.2.4 Cálculo das Cargas Poluidoras e Eficiência de Remoção

O cálculo da carga orgânica é obtido pela multiplicação da vazão e da concentração do poluente (DBO₅, DQO, COT), com a devida correção das unidades e normalmente é expressa em Kg/dia ou t/ano.

O cálculo da eficiência dos sistemas de tratamento é efetuado, levando-se em considerações das vazões de entrada e de saída no sistema, que nem sempre podem ser consideradas iguais, conforme representação na Figura 22 e pela equação 7:

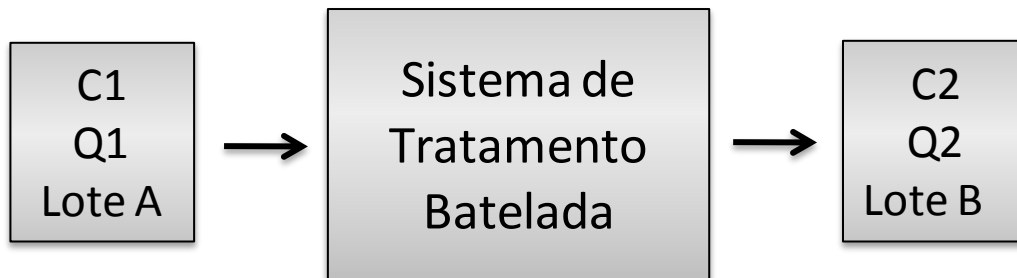


Figura 22 – Esquema do cálculo da eficiência de tratamento

$$Eficiência = \frac{c_1 \cdot Q_1 - c_2 \cdot Q_2}{c_1 \cdot Q_1} * 100 \quad (7)$$

Onde:

Q₁ e C₁ – representam a vazão e a concentração do afluente, respectivamente

Q₂ e C₂ – representam a vazão e a concentração do efluente tratado, respectivamente

A eficiência dos sistemas de tratamento não foi calculada, por conta de que os valores de DBO do afluente e do efluente foram obtidos a partir de amostragem simples e, por considerar a variabilidade de cada remessa gerada deve ser considerado o tempo de residência das águas residuárias no sistema de tratamento.

Alguns valores de DBO do efluente tratado foram superiores ao do afluente no sistema de tratamento relativo. No Terminal A (Figura 23), mostra a inviabilidade do cálculo da eficiência de tratamento por meio da amostragem simples.

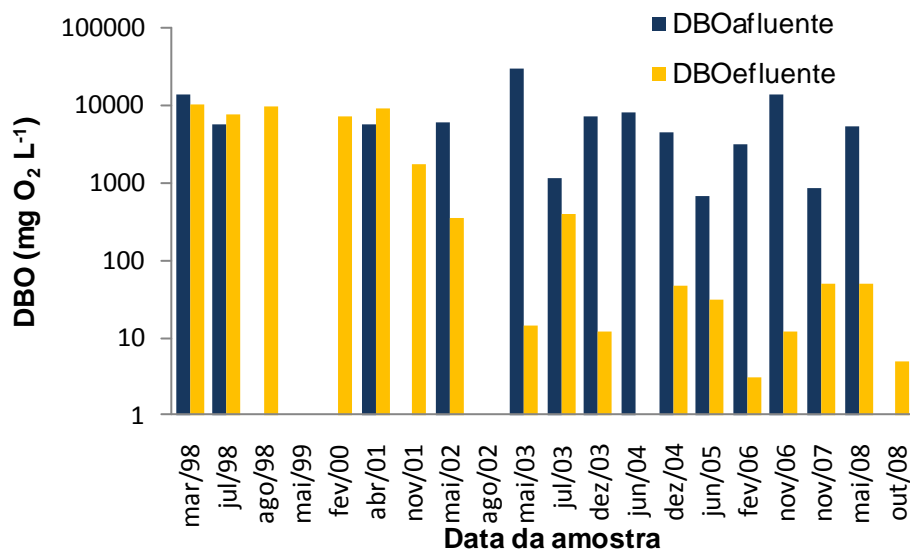


Figura 23 – Análises de DBO₅ e DQO relativos ao Terminal A no período de 1998 a 2008

Por outro lado, uma amostragem composta dos efluentes realizada no Terminal G (lavagem de isotanques) demonstrou uma remoção de matéria orgânica expressiva (99% de DBO₅), contudo apresentou efeito tóxico frente à bactéria luminescente (CE₅₀= 10,2%, 15 min). Ficou evidente que a

amostragem composta para avaliação da redução da matéria orgânica não garante a qualidade dos efluentes tratados e, sobretudo é dispendiosa.

As cargas poluidoras foram obtidas a partir do produto da concentração médias do período em que ocorreram os descartes de cada terminal pela vazão com as devidas correções de unidades e com base na metodologia proposta pela Norma NBR 13402 (ABNT, 1995). As vazões informadas acerca dos efluentes e das águas pluviais não são consistentes, quando comparadas com o balanço hídrico, que leva em conta o consumo de água usada para as diferentes finalidades. As vazões dos efluentes declaradas pelos terminais variam de 35 a 690 m³/dia. Com a consolidação da instalação de medidores de vazão e totalizadores como hidrômetros será possível melhorar a qualidade dessas informações.

Dessa forma, a vazão de efluentes estimada para o cálculo foi efetuada em função dos consumos de água potável, descontando-se os para uso doméstico (20%), sem levar em conta as águas pluviais contaminadas que também são direcionados aos sistemas de tratamentos. A CETESB estabeleceu exigências na renovação do licenciamento ambiental para implantação de planos ou programas para elaboração de um balanço hídrico condizente considerando os efluentes, as águas pluviais contaminadas e a água tratada (potável) utilizada para racionalizar o consumo. Tais informações serão úteis para promover o reúso e minimizar a geração de efluentes.

Para orientar a implementação do PRUA (Programa de Racionalização do Uso da Água), a CETESB forneceu um Termo de Referência aos

empreendedores. No Anexo A encontram-se as planilhas adaptadas e sugeridas para o controle da geração de efluentes e consumo de água para a atividade. Assim, será possível consolidar os dados, por meio do balanço hídrico e efetuar um cálculo mais preciso das vazões de cada terminal. O consumo de água tratada atualmente é destinado para as diferentes finalidades de uso, como para usos domésticos, sistemas de refrigeração, de trocadores de calor, de combate a incêndio, caldeiras, lavagem de tanques e linhas, e demais usos como lavagem de equipamentos e pisos e usos em geral.

No Anexo B são apresentados os desenvolvimentos dos cálculos das cargas poluidoras de cada terminal e eficiências em termos de redução de carga orgânica, levando em conta as concentrações médias dos períodos de descartes. Na Tabela 12 consta o agrupamento dos dados que evidenciam variações das cargas orgânicas e ecotoxicológicas nos terminais estudados, cujos valores serão comparados posteriormente aos das duas indústrias químicas estudadas. Ainda que com períodos de descartes diferenciados foi obtida a seguinte ordem em relação à carga tóxica dos efluentes tratados $G > D > E > F > B > A > C$ (Tabela 12). O Terminal G (lavagem de isotanques) foi o que contribuiu com maior carga tóxica. Já em relação à carga orgânica dos efluentes (DQO) resultou em $D > E > A > G > F > B > C$ e (BDO₅) em $D > E > A > G > B > F > C$ (Tabela 12). Os terminais “E” e “F” descontinuaram os tratamentos dos efluentes em suas instalações, destinando-os em sistemas de terceiros.

Tabela 12 – Carga poluidora dos terminais

Carga Poluidora Kg/dia	TERMINAIS						
	A	B	C	D	E	F	G
DQO afluente	582	425	-	2284	3676	1146	2243
DBO ₅ afluente	290	217	-	1498	2159	801	364
DQO efluente	64	16	3	120	108	22	62
DBO ₅ efluente	51	7	0,5	104	73	3,5	30
Ecotoxicológica Efluente (UT. m ³ /dia)	85	116	62	4696	3526	339	16755

5.2.5 Índice de Biodegradabilidade

Dos dados obtidos neste estudo pela relação DBO₅ dividida pela DQO dos efluentes brutos verifica-se que 44% das amostras de todos os terminais apresentaram valores menores que 0,5 (Figura 24), representando baixa biodegradabilidade dos mesmos. Efluentes com essas características podem desestabilizar o processo biológico e, conseqüentemente, ocasionar descartes de efluentes com substâncias recalcitrantes, que podem contribuir para o impacto das águas do Estuário de Santos.

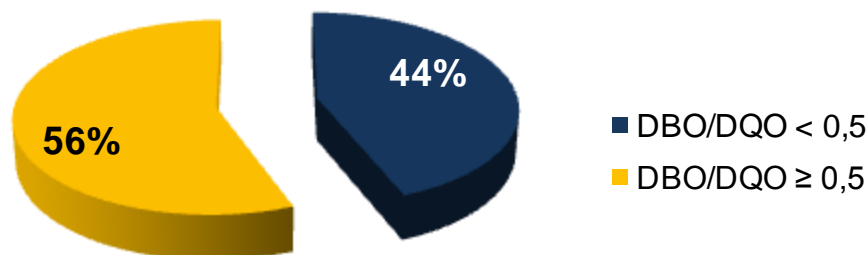


Figura 24 – Índice de biodegradabilidade obtida pela relação (DBO₅/DQO) dos afluentes analisados

Metcalf e Eddy (2003), Mendonça et al. (2009), UNECE (2009) consideram que quando o índice de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) resultar em valores maiores ou igual 0,5 são consideradas águas residuárias com boa biodegradabilidade e valores menores que 0,5 de difícil biodegradabilidade, apresentando elevado potencial de presença de substâncias recalcitrantes nos efluentes tratados.

Para melhor avaliação da tratabilidade dos efluentes brutos com baixo índice de biodegradabilidade e com ecotoxicidade aguda elevada (Dalzell et al., 2002; Sapia e Morita, 2003) recomendam a realização de um estudo de tratabilidade (respirometria), em bancada de laboratório para avaliar a eficiência de redução da matéria orgânica e da ecotoxicidade.

Quando a eficiência desejada não for atendida podem ser efetuados testes em bancada, simulando um pré-tratamento dos afluentes e posteriormente

repetir os testes respirométricos com as mesmas condições do sistema biológico de interesse.

Cleder et al. (2010) estudaram pré-tratamento com tecnologias emergentes, usando a oxidação química (ozonização), em escala piloto de afluente de uma indústria têxtil. Foram obtidos resultados satisfatórios tanto na biodegradabilidade quanto na redução da ecotoxicidade aguda dessas águas residuárias. Os autores observaram um aumento do índice de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) na ordem de 6,8 vezes, indicando redução de matéria orgânica recalcitrante e, possibilitando subsequente tratamento em sistema biológico.

Freire et al. (2000) consideram também que os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos. Vários estudos são citados no referido artigo, onde pré-tratamentos com ozônio em efluentes de indústrias químicas incrementaram a biodegradabilidade e, possibilitaram praticamente, a total mineralização de compostos orgânicos aromáticos.

5.2.6 Evolução da Redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio dos Efluentes Tratados

O marco do estudo onde houve percepção de que as medidas preventivas e corretivas implementadas nos terminais ocorreu nos primeiros quatro anos, de uma maneira geral. Cada empreendimento teve ações de

controle em tempos diferenciados. Na Figura 25 mostramos a evolução da redução da DBO de alguns terminais no decorrer do programa em função da alta rotatividade de produtos nos tanques, representadas por meio do boxplot, dividido em duas fases: quatro primeiros anos (1998 a 2001) e no período de 2002 a 2008 do programa.

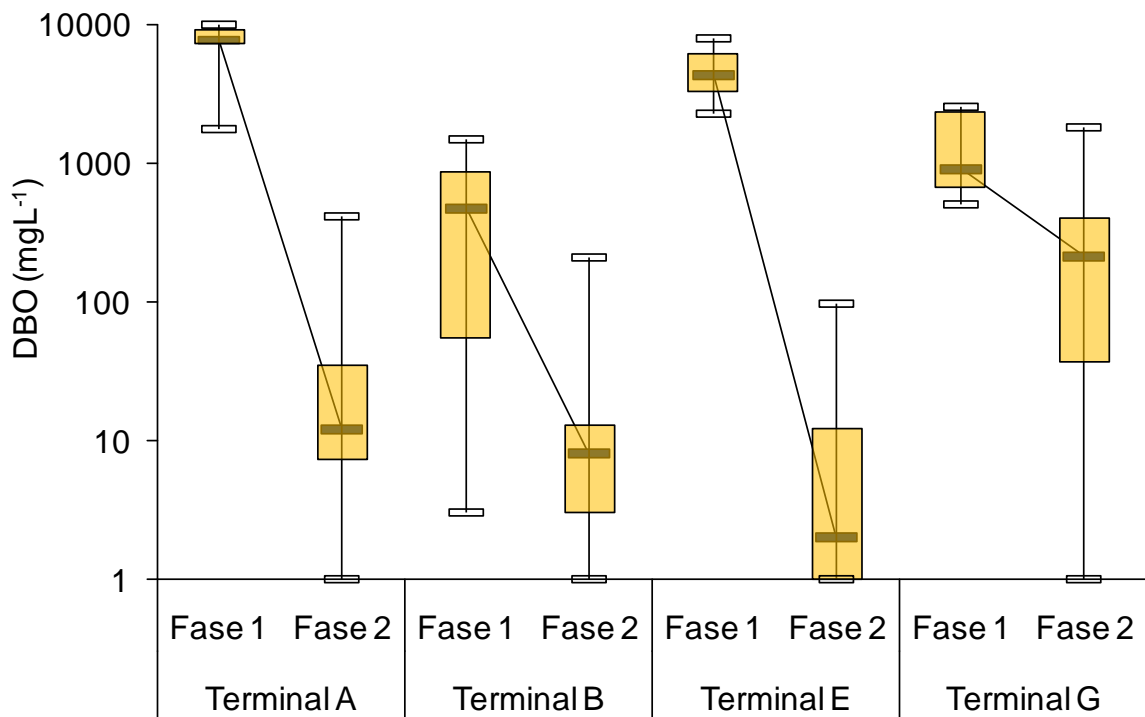


Figura 25 – Evolução da redução de DBO₅ do efluente tratado comparado com os quatro primeiros anos do programa.

Os valores máximos, mínimos e medianos de DBO₅ do efluente tratado dos terminais eram elevados na primeira fase. A redução da carga orgânica no Terminal G foi considerável, porém nota-se que os valores de DBO₅

oscilam numa faixa maior, atingindo concentrações de 1000 mg O₂ L⁻¹ (Figura 25). Os valores medianos de DBO₅ na segunda fase atingiram valores inferiores a 60 mg O₂ L⁻¹ nos Terminais A, B e E, mas ainda ocorrem oscilações (Figura 25) nas concentrações devido à complexidade e à variabilidade desses efluentes, podendo causar impactos ao sistema estuarino.

5.2.7 Evolução da Ecotoxicidade Aguda – *Vibrio fischeri*

Das 86 amostras analisadas 45 apresentaram resultados tóxicos frente à bactéria *Vibrio fischeri*. Os resultados representados na Figura 26 pela Unidade Tóxica (UT) mostram uma redução significativa de ecotoxicidade aguda, a partir dos quatro primeiros anos do estudo (Tabela 11). Os terminais que melhoraram as práticas operacionais e adotaram a segregação dos afluentes, que culminaram numa redução expressiva da ecotoxicidade aguda de seus efluentes.

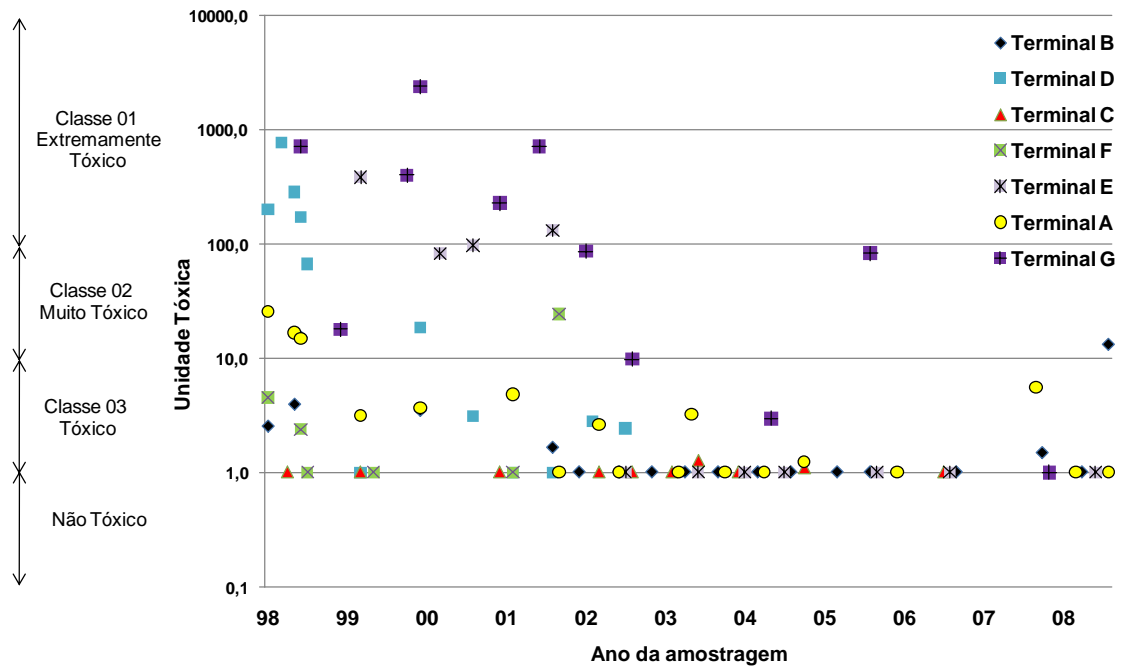


Figura 26 – Evolução da redução da ecotoxicidade aguda (EC_{50}) dos efluentes tratados para *V. fischeri* em cada terminal ao longo do período do estudo

Há vários critérios de classificação de ecotoxicidade aguda disponíveis na literatura (Tonkes et al., 1999, Mantis et al., 2005; Alvarenga et al., 2007). A ONU (Organização das Nações Unidas) vem desenvolvendo um sistema visando a padronização, chamado de sistema de classificação globalmente harmonizado (GHS - *Globally Harmonized System*). O GHS também classifica a toxicidade aguda para o ambiente aquático em três classes.

Nesse estudo sugerimos adotar a abordagem derivada do sistema GHS, considerando as faixas transformadas em unidades tóxicas: Classe 1:

UT \geq 100 como extremamente tóxico; Classe 2: 100 < UT > 10 muito tóxico e Classe 3: 10 < UT > 1 tóxico e UT \leq 1 como não tóxicos. E também por analogia, os resultados com a bactéria *V. fischeri* também foram considerados como similares aos organismos mencionados (UNECE, 2009), conforme já amplamente consolidados por vários estudos (Umbuzeiro e Rodrigues, 2004).

A distribuição das amostras de todos os terminais estudados, adotando a classificação derivada pelo sistema GHS foi: Classe 1 (11); Classe 2 (14), Classe 3 (20) e 41 amostras como não tóxicos, conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Número de amostras tóxicas por terminal

	Unidade Tóxica - UT			
	Não Tóxico UT \leq 1	CLASSE 3 Tóxico 1 < UT < 10	CLASSE 2 Muito Tóxico 10 \leq UT \leq 100	CLASSE 1 Extremamente Tóxico UT > 100
Terminal A	8	7	3	
Terminal B	11	5	2	
Terminal C	8	2		
Terminal D	3	3	2	4
Terminal E	7		2	2
Terminal F	3	2	1	
Terminal G	1	1	4	5
Total de Amostras	41	20	14	11

A Alemanha estabeleceu limites de ecotoxicidade para o descarte de efluente e define níveis de toxicidade máxima expressos em FT (Fator de Toxicidade) para cada tipologia industrial. Para as indústrias químicas o FT máximo permitido é 2 (Knie e Lopes, 2004). A partir de 2000, as análises ecotoxicológicas foram também expressas como fator de toxicidade (FT), resultando em 48% das amostras de todos os terminais estudados com FT >2 e a distribuição por terminal pode ser observada na Figura 27.

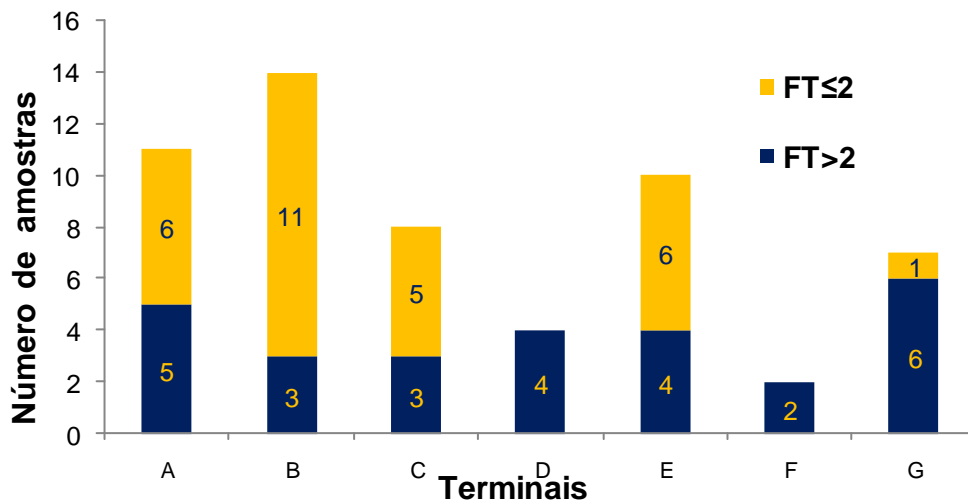


Figura 27 – Fator de toxicidade dos terminais a partir de 2000

ECETOC (2005) ressalta que a definição de padrão para os testes de ecotoxicidade exige cautela e a experiência prática sugere que certas substâncias que não tem muito impacto no ecossistema são muitas vezes a causa da toxicidade em uma amostra. Por exemplo, a presença da amônia (Araujo et al., 2006) é relativamente comum em muitos efluentes e dentre outros fatores como salinidade, pH da solução, temperatura, que podem ser os estressores e induzir respostas que não são relacionados aos contaminantes (Chapman, 2000), o que não se aplica a este trabalho tendo em vista a baixíssima sensibilidade do teste com *V. fischeri* a amônia em

comparação com outros organismos aquáticos de água doce (Araujo et al., 2006).

Considerando a representatividade do número de amostras testadas com a bactéria luminescente e a sua sensibilidade frente às misturas complexas dos efluentes ficou evidenciada sua viabilidade, inclusive atingindo metas de descartes de efluentes com resultado não tóxico (ecotoxicidade aguda), sendo, portanto, recomendável o uso de *V. fischeri* como parâmetro regulatório no controle dos efluentes dos terminais químicos. Os gerenciadores e/ou agentes fiscalizadores poderão estabelecer metas gradativas para redução da ecotoxicidade, norteando o descarte de efluentes com características não tóxicas para o teste realizado ou ainda adotar o $FT < 2$.

5.2.8 Correlação de DQO e Unidade Tóxica do Efluente Final

Nos terminais que onde foi possível obter dados de DQO e de ecotoxicidade, concomitantemente foi considerado no estudo de correlação. O parâmetro DQO foi escolhido, pois além de medir a matéria orgânica biodegradável mede também a refratária. O coeficiente de Pearson (r) resultou em $r = 0,04$ para 80 amostras pareadas, indicando não haver boa correlação entre DQO e unidade tóxica (Figura 28).

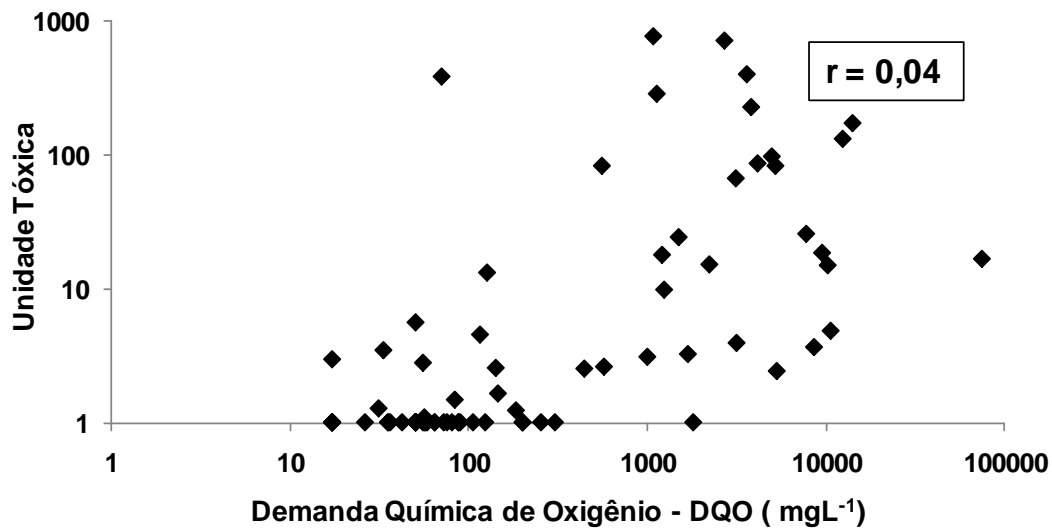


Figura 28 - Correlação entre os valores de DQO e unidade tóxica de 80 amostras de efluente final dos terminais químicos avaliados

Nem sempre baixa concentração de DQO confere baixa ecotoxicidade aguda aos efluentes tratados (Figura 28) (Rodrigues e Umbuzeiro, 2009).

Guerra (2001); Nieto (2001); Araujo et al. (2005) também estudaram a correlação entre valores de DQO e de ecotoxicidade aguda. Os autores relatam que em geral, a correlação entre DQO e ecotoxicidade não é boa para amostras complexas de efluentes, que apresentam variabilidade intrínseca de seus contaminantes e, acrescentam, sobretudo, que suas propriedades tóxicas variam em função dos efeitos da interação de seus componentes.

5.2.9 Avaliação Química e Ecotoxicológica de Efluentes de Absorvedor ou Lavador de Gases

Nos absorvedores ou lavador de gases, a solução de lavagem usada é alcalina com 10% de soda cáustica. Para demonstrar o quão pode ser tóxico um efluente gerado nos absorvedores efetuamos a avaliação da água de lavagem (solução alcalina pH= 13 a 14) do sistema de controle das emissões gasosas do sistema de armazenagem de 1,2 Dicloroetano (DCE) no Terminal H. A caracterização da água de lavagem do absorvedor foi realizada durante a operação de descarga de um navio de 1,2 Dicloroetano cuja amostra da água no final da operação (4 horas) atingiu a concentração de 1900 ppm (Tabela 13). O limite de solubilidade em água dessa substância é de 0,5 g / 100 mL de água a 20 ° C (5000 ppm). Se não houver controle efetivo da fonte pode provocar emissões atmosféricas, principalmente devido à saturação da água com a substância (Tabela 14).

Tabela 14 – Caracterização de água do absorvedor do Terminal H

Terminal H - Absorvedor / lavador de gases				
Parâmetros	07:50	10:25	11:05	11:42
Solventes halogenados(mg L ⁻¹)		out/07		
1,2 Dicloroetano	338	878	1180	1900
Cloreto de Vinila	49,5	129	167	274
Toxicidade aguda (<i>Vibrio fischeri</i>)				
CE ₂₀ (pH=13)	0,023	0,005	0,007	0,006
CE ₂₀ corrigido	26,2	22,5	26,1	28,2

Conforme (Tabela 14) os resultados após a correção de pH tiveram redução significativa da ecotoxicidade aguda. Comentamos também que em

função da alcalinidade elevada e os ajustes necessários de pH preconizados pela metodologia, a amostra pode ser alterada consideravelmente em face à diluição para a correção do pH, podendo assim comprometer os resultados das análises ecotoxicológicas.

Portanto, o controle da periodicidade de troca de água de lavagem é crucial e não resta dúvida de que essa fonte gera efluentes de difícil tratabilidade. Essas águas saturadas apresentam concentrações elevadas de DCE (1,2 Dicloroetano) e não devem ser direcionadas ao sistema de lodos ativados, pois causarão desestabilização do processo de degradação biológica e, além disso, pela sua elevada volatilidade trocarão somente de meio físico causando poluição ambiental. Essas águas contendo solventes halogenados também não devem sofrer oxidação térmica (incineração, coprocessamento), em face da possibilidade da formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (Freire et al., 2000), tipicamente as substâncias dioxinas e difuranos em determinadas temperaturas. Além disso, requerem também uma atenção especial devido à sua elevada alcalinidade, podendo comprometer a integridade dos equipamentos. A melhor alternativa de destinação dessas águas é a recuperação desses compostos orgânicos voláteis, por técnicas de destilação e posterior reutilização como solvente, caso contrário todo o esforço para atingir a meta de redução das emissões gasosas será em vão.

Sapia e Morita (2003) verificaram que os COV podem ser encontrados em águas de abastecimento e subterrâneas, esgotos sanitários e efluentes industriais. Os COV e os NO_x são precursores do ozônio troposférico, que

causa danos à vegetação e problemas respiratórios ao ser humano. No Estado de São Paulo, as concentrações deste poluente têm ultrapassado freqüentemente os níveis de atenção nas Regiões Metropolitanas de São Paulo e de Cubatão e nos municípios de Paulínia e Sorocaba (CETESB, 2008b).

Na impossibilidade de segregação de efluentes brutos com elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis Zambon et al. (2003) recomendam que a separação das fases seja efetuada por processos físicos em sistemas fechados antes do tratamento biológico, de forma que não haja emissão atmosférica. Dessa forma, tanto os efluentes gasosos quanto os líquidos poderão sofrer tratamento adequado. O tratamento prévio dos efluentes brutos para a remoção dos COV pode ser feita de diversas formas e têm sido comumente utilizados três processos unitários para a transferência de massa dos COV da fase líquida para a gasosa: coluna recheada, aeração superficial e ar difuso (aeração subsuperficial). O arraste com ar ou com vapor é uma tecnologia de pré-tratamento recomendada para remoção de hidrocarbonetos aromáticos e compostos halogenados dos afluentes (Zambon et al., 2003; Spósito, 2006).

5.2.10 Redução de Efluentes Líquidos com a Evolução do Programa de Controle de Resíduos Industriais

Na década de 90, a CETESB implementou o Programa de Controle de Resíduos Industriais que contemplou as empresas prioritárias com a

realização de levantamentos de dados por meio de inventário de resíduos. Posteriormente, foi criado o instrumento para a análise e aprovação das alternativas de destinação pleiteadas, por meio de Certificado conhecido como CADRI - Certificado de Aprovação de Destinação de Resíduos Industriais e recentemente alterado para Certificado de Movimentação de Resíduos de Interesse Ambiental pela CETESB.

O instrumento objetiva acompanhar os resíduos de maior periculosidade desde a sua geração até destinação final, cujos trâmites prevêm apresentação de laudos analíticos para caracterização dos resíduos, bem como são solicitados comprovantes, tais como Manifesto de Carga, Notas Fiscais e outros similares que comprovem o seu destino final. Os certificados possuem validade atrelada à Licença de Operação seja para alternativas de destinação para o Estado de São Paulo ou fora do Estado e, recentemente foi efetuada uma revisão nos procedimentos para o Estado de São Paulo, passando a ser adotado o prazo de validade em função do fator de complexidade da atividade da fonte geradora.

Os terminais geram uma diversidade de resíduos: embalagens diversas, drenagem de fundo de tanques que são considerados como produtos fora de especificação; primeira lavagem dos tanques; carvão ativado saturado contaminado com compostos orgânicos voláteis; mix de sólidos: terra e serragem contaminada; produtos polimerizados; resíduos gerados em acidentes ambientais; produtos utilizados para ambientação e descontaminação de linhas de píer; pigs (espumas usadas para limpar as linhas); sedimentos acumulados nas canaletas, nos sistemas de contenção,

nos tanques e poços coletores, etc.; pigs de espuma; areia contaminada com óleo; lodo ETE; resíduo de manutenção dos tanques; mangotes e bombonas usadas; frascos; plásticos e lacres; trapos; embalagens de tintas EPIs- Equipamento de Proteção Individual entre outros.

A Norma ABNT NBR - 10.004 (ABNT, 2004) preconizam a classificação dos resíduos em três classes: Classe I (perigoso); Classe IIA (não perigoso) e Classe IIB (inerte). A segregação dos resíduos tem como finalidade evitar a mistura daqueles incompatíveis, visando garantir a possibilidade de reutilização, reciclagem e a segurança no manuseio. Os mesmos devem ser devidamente acondicionados e armazenados em consonância ao disposto na Norma NBR-12235 (ABNT, 1987) para resíduos de Classe I e NBR-11174 (ABNT, 1989) para resíduos de Classe IIA e IIB da ABNT. A mistura de resíduos incompatíveis pode causar fogo ou explosão; geração de gases tóxicos e/ou inflamáveis; solubilização de substâncias tóxicas, dentre outros e, além disso, pode aumentar os custos de destinação final. A logística de movimentação dos resíduos reduz a incidência de geração de efluentes. Para tanto, devem ser considerados os trajetos, desde a sua geração até a destinação final, como as ruas e rodovias, avaliando-se o caminho mais curto e mais seguro até a destinação final adequada.

Como exemplo, apresentaremos a Tabela 15 que mostra o inventário com base anual em 2008 e 2009, das quantidades de resíduos de perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II) gerados no Terminal H.

Tabela 15 – Características dos resíduos do Terminal H

Resíduos (t/ano)	Classificação	Geração média 2008-2009	Alternativa de destinação
Sólidos recicláveis	Classe IIA	23	Reprocessamento
Mix de sólidos	Classe I	500	Coprocessamento
Águas pluviais	Classe I	8000	Sistema biológico
Águas industriais	Classe I	12000	Sistema biológico
Óleos lubrificantes	Classe I	28	Reprocessamento
BTX	Classe I	28	Reprocessamento
Tambores usados	Classe I	176	Reprocessamento
Mistura de alcoóis	Classe I	75	Reprocessamento

BTX- Benzeno, Tolueno e Xileno

O referido programa surtiu efeito positivo como o entendimento do conceito do controle na fonte e procedimentos de segregação vêm sendo adotados, paulatinamente, que possibilitam a reciclagem, redução do volume e dos custos associados para destinação e tratamento dos resíduos gerados.

A meta de toda a indústria e da engenharia ambiental é a recuperação e reuso de todos os seus resíduos, incluindo especialmente os perigosos. A recuperação dos resíduos representa um serviço benéfico à sociedade, independente da rentabilidade.

Outra possibilidade é de recuperar a energia contida em um resíduo com poder calorífico para tal, transformando-o em eletricidade ou vapor,

para a utilização pela própria fonte geradora ou para venda a terceiros, que pode utilizada nas caldeiras. O coprocessamento de resíduos em fornos de cimento é uma técnica de recuperação relativamente recente que substituiu outros tratamentos como, por exemplo, a incineração.

5.2.10.1 Resíduos Sólidos: Produtos Fora de Especificação

Em relação aos produtos fora de especificação gerados na operação de drenagem de fundo de tanques houve tendência desses não serem considerados como resíduos pelos empreendedores, conforme preconizado o resíduo pela Norma NBR 10004 da ABNT (ABNT, 2004). Esses produtos eram acondicionados em tambores e permaneciam por muito tempo estocado no terminal, ocasionando a corrosão dos tambores e grande incidência de ruptura dessas embalagens durante o transporte, causando episódios de acidente ambiental. Para tanto, a CETESB, estabeleceu a adoção dos mesmos procedimentos adotados aos resíduos industriais. O esgotamento dos tanques ao máximo ao caminhão-tanque foi uma medida preventiva adequada, que reduziu consideravelmente a geração dos mesmos. Em caso da necessidade de oportunidade de negócio para comercializar produtos em tambores foi indicada a implantação de operações condizentes para efetuar o entamboramento de produtos químicos. Tal prática não evoluiu, uma vez que, a atividade afim é de armazenar produtos a granel, com movimentação de grandes quantidades, não sendo economicamente vantajoso.

5.2.10.2 Alternativa de Destinação dos Efluentes em Sistema Público de Esgoto

Em função das não conformidades apontadas pelo órgão ambiental pelo não atendimento ao disposto ao Artigo 18 do Decreto Estadual nº 8468/76 e suas alterações e Resolução CONAMA nº 357/2005 e suas alterações, alguns terminais buscaram alternativas de destinação, dentre elas, as descargas, via caminhão, em sistemas públicos de esgotos.

No Estado de São Paulo é regulamentado pelo Artigo 19A do Decreto Estadual nº 8468/76 e suas alterações, o qual estabelece a obrigatoriedade do lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em rede pública, desde que atendam os limites de emissão e em caso de não atendimento fica estabelecido pelo Artigo 19B do mesmo Decreto, o pré-tratamento dos efluentes.

A CETESB é o órgão estadual responsável pela fiscalização sobre a concessionária de serviços de saneamento tanto no âmbito do licenciamento ambiental dos sistemas implantados e as autorizações das fontes geradoras de efluentes não domésticos como no monitoramento dos efluentes e lodos gerados nos referidos sistemas.

A SABESP é uma das principais concessionárias que é a responsável pelo saneamento básico no Estado de São Paulo, cabendo a implantação de sistemas de tratamento de esgotos e a responsabilidade operacional das mesmas, assim como, gerencia o recebimento de efluentes não domésticos.

A SABESP possui um Controle de Recebimento de Efluentes Não Domésticos – END, visando disciplinar e conhecer as cargas poluidoras bem como possibilitar a cobrança dos serviços prestados (monitoramento e coleta e/ou tratamento), seja via rede coletora ou via caminhões. É efetuado um cadastramento e firmado um contrato entre as partes ou uma carta de anuência com informações específicas. Delatorre Junior (2005) salienta as deficiências do programa de controle de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários na SABESP. Delatorre Junior e Morita (2007) reportam que a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA) tem elaborado manuais de orientação para o gerenciamento de END em sistemas públicos de esgotos.

Os critérios são baseados no estabelecimento de descargas proibidas, adotando-se limites para poluentes específicos, redução de ecotoxicidade e programas de pré-tratamento. Outros países como Itália, Canadá, Porto Rico, Chile e Eslováquia passaram a adotar práticas de recebimento baseadas no modelo norte-americano. No âmbito nacional foi regulamentada a norma NBR 9.800 (ABNT, 1987), baseada no artigo 19A do Decreto 8468/76 e suas alterações do Estado de São Paulo (São Paulo, 1976). Os autores também mencionam que há necessidade de uma avaliação mais criteriosa dos parâmetros de recebimento de END no sistema de coleta e transporte de esgotos sanitários adotados no Brasil.

Alguns terminais optaram pela destinação de seus efluentes brutos ou pré-tratados ao sistema de tratamento biológico de esgotos domésticos à Estação da SABESP. A CETESB reconhece que uma grande quantidade de

efluentes tem sido encaminhada para as Estações de Tratamento de Efluente- ETE, e que há variação das características das águas residuárias geradas em terminais químicos que é intrínseco a atividade, porém, de difícil gerenciamento.

Efluentes do Terminal H de uma remessa sem segregação foram analisados para comprovar que há concentrações elevadas de DQO, DBO₅, óleos e graxas, como pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados de DQO, DBO₅, óleos e graxas e pH do Terminal H

Amostras	Parâmetros (mg L ⁻¹)			
	DQO	DBO ₅	Óleos e Graxas	pH
1	30000	22165	75209	7
2	63700	44095	104533	5
3	640000	468000	977	7
4	531000	372000	558	7
5	82900	59861	329	8
6	95900	62956	456	4
7	432000	265877	115068	4
8	470000	223958	235553	5

Efluentes geradas na primeira lavagem dos tanques com elevadas concentrações tóxicas devem ser segregadas para posterior pré-tratamento ou coprocessamento. Os representantes do Terminal H reconhecem que a mistura dessas miscelâneas de contaminantes restringe várias formas de tratamento e, que estão se estruturando para um melhor gerenciamento, para ampliar as possibilidades de alternativas de destinação, objetivando reduzir os custos dos mesmos.

Apesar das vazões serem menores que as de esgoto doméstico recebidas pela rede coletora, estas sofrem forte diluição, acabando o

sistema por assimilá-los, sem que se possa ter informação segura da tratabilidade desses efluentes. Esses efluentes aportam a essas estações via caminhão, sujeito a acarretar poluição ambiental e riscos à saúde dos operadores e da população local (Sapia e Morita, 2003).

Ferraresi (2001) avaliou o impacto dos efluentes de uma indústria de borracha ao sistema tratamento de esgoto doméstico (lodos ativados) pelo método RTA modificado (respirometria e nitrificação). A eficiência de remoção de carga orgânica (DBO_5), assim como, os resultados obtidos no RTA foram superiores a 90% (Ferraresi, 2001), atendendo assim ao disposto na legislação do Estado de São Paulo (São Paulo, 1976). Em relação à toxicidade todas as amostras do RTA e do efluente final do sistema de tratamento apresentaram toxicidade crônica frente à *Ceriodhania dubia*. No monitoramento do sistema de tratamento em escala real, o efluente final tratado apresentou toxicidade crônica com valor de CENO igual a 10% e o afluente igual a 1%. Do experimento a autora concluiu que apesar de não ter havido inibição na remoção da matéria orgânica e na nitrificação há necessidade de realizar testes de fracionamento para identificar os compostos responsáveis pela toxicidade crônica do efluente e definir um pré-tratamento condizente.

5.2.10.3 Proposta para Testes de Tratabilidade para Tomada de Decisão para Aprovação de EDN em Sistemas Públicos de Esgotos

A utilização de testes de ecotoxicidade aguda e o índice de biodegradabilidade para recebimento de END em sistemas públicos de esgotos evitarão que o sistema biológico seja desestabilizado e minimiza a poluição das águas, de sedimento e do ar. Como já mencionado anteriormente a ecotoxicidade refratária representa a toxicidade que passa através do sistema de tratamento e é descarregada no efluente ao corpo receptor. Portanto, destaca-se a importância da realização de ensaios de tratabilidade dos efluentes industriais, com vistas ao equacionamento do problema dos afluentes que chegam às ETE.

A adequada gestão dos efluentes brutos que chegam aos sistemas de tratamento público de esgotos não só acarretam aumento na eficiência de redução da carga orgânica dos efluentes tratados, assim como melhoria na qualidade dos lodos gerados. O lodo vem sendo largamente utilizado na agricultura para fertilizar o solo. Silva (2009) relata que COV foram encontrados nas amostras de lodos coletados nas estações de tratamentos da SABESP em Barueri, Americana, Vinhedo e Jundiaí, alguns são considerados prioritários ou tóxicos por órgãos ambientais de outros países como a *Environmental Protection Agency* – USEPA e a *Environment Canada* – EC e reportam também que os valores encontrados são similares em outros países. Silva (2009) constatou que as amostras coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP em Barueri apresentaram maior

concentração de COV, pelo fato dessa unidade receber efluentes de áreas densamente urbanizadas e industrializadas de vários municípios, compreendendo efluentes gerados nos terminais da Baixada Santista.

Cabe ainda destacar que os COV além de ficarem acumulados no lodo da estação parte desses poluentes também podem permanecer no fluxo dos efluentes tratados, que acabam por se acumular no sedimento no leito dos corpos receptores.

Com base nos dados obtidos nesse estudo, fica evidente a necessidade de uma abordagem mais ampla para avaliação da viabilidade do tratamento, além da verificação ao atendimento dos parâmetros do Artigo 19 do Decreto Estadual (São Paulo) sejam avaliados os índices de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) e ecotoxicidade aguda como linhas de corte. A inclusão de critérios para necessidade de avaliações adicionais é: índices de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) menores que 0,5 e unidades tóxicas (UT) maiores que 10 (CE_{50} , 15 min). Nesses casos deverá ser realizado um estudo de bancada de laboratório pelo método RTA com as mesmas condições operacionais do sistema biológico de interesse. Tal avaliação norteará a decisão da possibilidade ou não do tratamento biológico de interesse e caso seja inviável deverão ser avaliados alternativas de pré-tratamento ou outras destinações.

Em relação aos testes de ecotoxicidade, recomendamos primeiramente, os que avaliam o efeito agudo, com a escolha de microorganismos que apresentam vantagem no seu uso. Nessa ótica recomendamos o uso da bactéria luminescente (*V. fischeri*), face aos

seguintes aspectos: rapidez na obtenção dos resultados, equipamentos portáteis para uso em campo, sensibilidade, baixos custos de análise e operacionais e boa reprodutividade.

5.2.11 Integração da Avaliação Físico-Química e Ecotoxicológica e da Gestão Ambiental nos Terminais Químicos

O conceito *end of pipe* não é a chave para garantir a qualidade dos efluentes tratados. Há consenso entre os especialistas sobre a adoção de medidas preventivas mais holísticas, integrando o monitoramento dos efluentes com a gestão ambiental. Nem sempre o investimento no sistema de tratamento atinge as metas e regulamentos definidos, necessitando de uma avaliação mais abrangente no processo e nos procedimentos operacionais adotados. É crucial a identificação das causas e a adoção de medidas preventivas condizentes, seja a mudança do procedimento operacional, ou seja, a alteração da tecnologia (USEPA, 2009b).

Os terminais foram instados para efetuar o automonitoramento pelo órgão ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). A periodicidade é mensal e as análises devem ser acreditadas pela Inmetro (ABNT, 2005). Esse instrumento é salutar, pois o empreendedor além de verificar o atendimento à legislação ambiental gera um banco de dados das características de seus efluentes brutos e tratados. A percepção da grande variabilidade das características de seus efluentes brutos e tratados faz com que haja conscientização na implementação de melhorias contínuas na

gestão ambiental dos mesmos, tornando-os passíveis de tratamento e a sua melhoria na qualidade dos efluentes tratados.

Dentre outra medida preventiva, a logística da tancagem no sentido de usar um determinado tanque para estocar um mesmo produto é relevante, podendo reduzir sensivelmente o volume dos efluentes e, principalmente a redução da concentração de contaminantes tóxicos e recalcitrantes.

As águas residuárias geradas nos terminais de armazenagem de produtos químicos a granel são fontes potenciais de poluição e de preocupação para os ambientes aquáticos. Os terminais que adotaram as medidas preventivas de poluição e adotaram tecnologias mais limpas melhoraram a qualidade dos efluentes descartados (Figuras 25 e 26).

Os Terminais A, B, C e E obtiveram efluentes com características não tóxicas em várias amostragens, mas ainda observam-se oscilações, provavelmente, devido às falhas no procedimento de segregação dos efluentes brutos (Figura 26).

O Terminal C opera com combustíveis e com menor rotatividade dos produtos nos tanques e a maioria das amostras (Figura 26) não apresentou resultado positivo frente à bactéria. As águas residuárias são direcionadas para um separador de óleos e graxas.

O Terminal G adequou suas instalações para propiciar o esgotamento ao máximo dos isotanques com adequação de uma rampa com inclinação tal que permita a drenagem, reduzindo significativamente o índice de DBO₅/DQO dos efluentes brutos e implementou programa de controle de recepção dos isotanques contaminados, rejeitando os que contêm

substâncias sabidamente tóxicas e residuais expressivos, que possam desestabilizar o sistema biológico. Com isso a qualidade dos efluentes foi melhorada, gerando efluentes com características não tóxicas (Figura 26). Além disso, foi possibilitado o reúso dessas águas na utilização da primeira lavagem de isotanques e para realização de testes hidrostáticos nos mesmos, representando redução de 45% do consumo de água potável.

Os Terminais D e F descontinuaram o tratamento em suas instalações, destinando seus efluentes em sistemas de tratamento público de esgoto, via caminhão, localizados em outros municípios, por decisão dos empreendedores, uma vez que, os efluentes tratados em seus sistemas próprios não atendiam na época à legislação ambiental.

O Terminal H não possui sistema próprio para tratar seus efluentes. Os mesmos são enviados a sistemas terceirizados para tratamento em processos biológicos e/ou coprocessamento em fornos de cimento e seus efluentes brutos foram os que apresentaram maior teor de carga orgânica.

O Terminal I opera com tanques cativos e direciona seus efluentes ao sistema biológico existente para tratar efluentes de outras fontes industriais.

Uma das principais medidas de prevenção nos terminais tem sido a realização da segregação de águas residuárias com elevada toxicidade aguda, tais como, a primeira água de lavagem dos tanques e linhas com concentrações elevadas de substâncias tóxicas, tais como águas fenólicas, BTEX, águas saturadas dos absorvedores do sistema de controle de vapores do sistema de armazenagem de solventes halogenados.

Dentre outras boas práticas operacionais sugeridas e adotadas nos terminais foram: a utilização de tanques dedicados; esgotamento ao máximo do fundo de tanque; eliminação de vazamentos nos pontos de transferência de produtos (bombas, mangotes) tanto na área do terminal (plataformas de cargas e descargas de caminhões, de vagões) como no cais; sistema de contenção nos tanques, nas plataformas com capacidades condizentes para reter eventuais derrames; uso de bombas seladas e/ou realocação para fora das bacias de contenção dos tanques. USEPA (2009a) recomenda a redução do volume e da toxicidade dos produtos químicos utilizados para realização de lavagem dos tanques ou substituição por soluções menos tóxicas e lavagem com água com alta pressão. Práticas essas reduzem as concentrações de compostos orgânicos voláteis e a toxicidade nos efluentes brutos, protegendo o sistema de tratamento biológico, bem como redução dos custos anuais associados ao mesmo e, sobretudo possibilitando o reaproveitamento com valor agregado, como recuperação de solventes aromáticos, halogenados, óleos vegetais, óleos lubrificantes e até mesmo o reúso dos efluentes tratados em substituição a água potável.

Os dados obtidos demonstram que com a adoção do índice de biodegradabilidade e a abordagem ecotoxicológica aguda com *V. fischeri* como instrumentos de tomada de decisão sobre a tratabilidade ou não dessas águas residuárias irá certamente contribuir para melhorar a gestão dos mesmos. Além disso, deve ser prevista a avaliação das águas pluviais por meio de equipamentos de monitoramento contínuo e/ou portáteis de parâmetros tais como: TOC e pH e avaliação da ecotoxicidade aguda com *V.*

fischeri, proporcionando maior agilidade na tomada de decisão sobre o destino da água. Para tanto, propomos o fluxograma abaixo como instrumento de gestão ambiental (Figura 29).

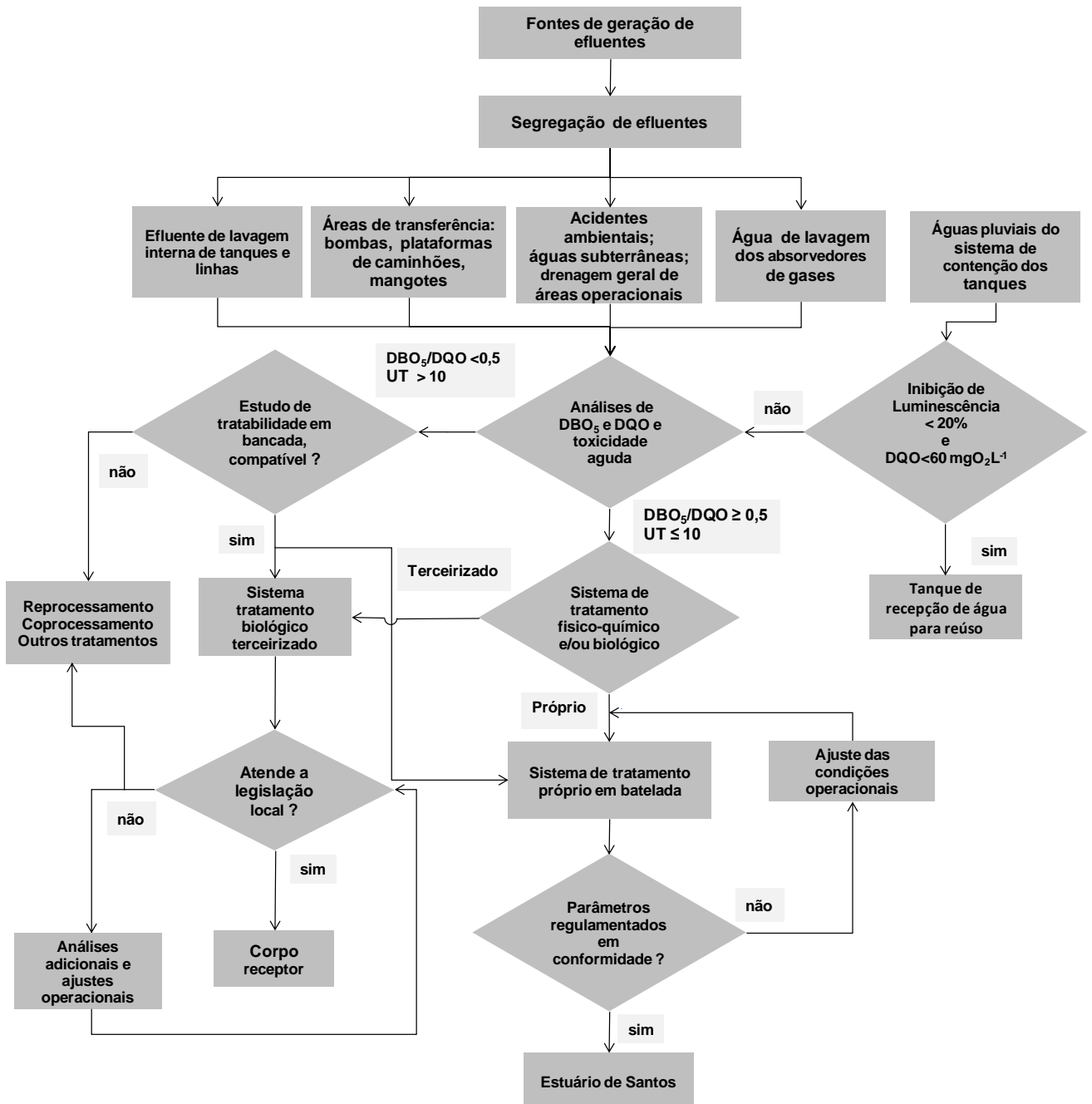


Figura 29 – Fluxograma com proposta de gestão dos efluentes líquidos gerados nos terminais químicos

5.2.12 Outros Programas que Contribuíram para Redução de Geração de Efluentes Líquidos

5.2.12.1 Evolução no Programa de Controle de Áreas Contaminadas

A existência de uma área contaminada pode gerar problemas, como danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades, além de danos ao meio ambiente (CETESB, 2010c). O enfrentamento de áreas contaminadas deve envolver vários atores da sociedade na busca de solução para descontaminação, remediação e reutilização dessas áreas. Sánchez (2004) por meio de representação gráfica mostra claramente as interfaces e dos espaços de áreas degradadas, áreas contaminadas e dos *brownfields* (Figura 30).

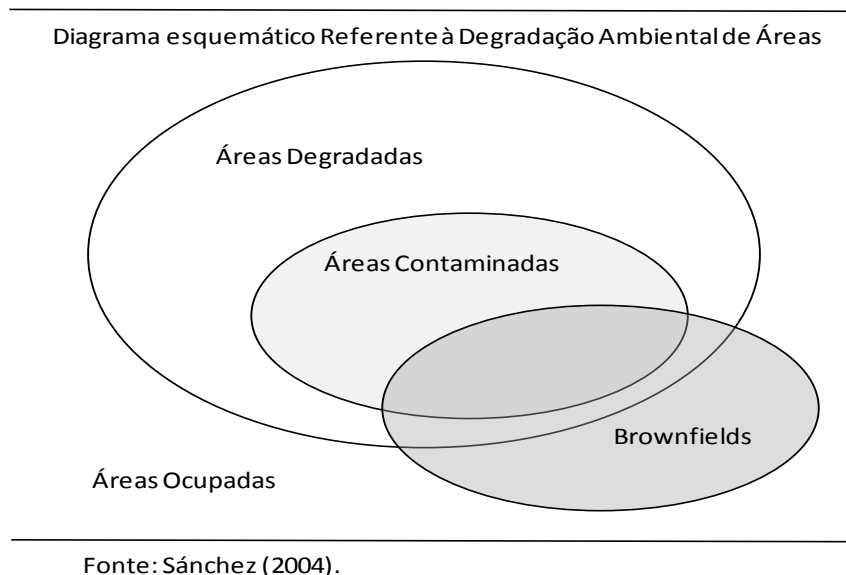


Figura 30 – Diagrama esquemático referente à degradação ambiental de áreas

Onde se mostra que as áreas contaminadas estão inseridas nas áreas degradadas, ou seja, toda área contaminada é também uma área degradada. Por outro lado, as áreas abandonadas ou *brownfields* podem apresentar degradação ambiental e não necessariamente estarem contaminadas. O autor também destaca a importância da revitalização e reintegração das áreas degradadas (Sánchez, 2004).

Rocca (2006) reforça que as áreas contaminadas necessitam ser remediadas, para eliminar o risco à saúde ou torná-lo aceitável.

Günter (2006) também salienta que as medidas corretivas de remediação têm por objetivo de viabilizar sua utilização para um nova finalidade, não necessariamente dentro do contexto da multifuncionalidade, que prevê a recuperação das condições originais do solo.

Os custos são muito elevados e atualmente a recuperação está focada no uso pretendido, medida que normalmente é menos restritiva, não se tornando inviável economicamente, mas devendo ser atentado aos preceitos de proteção ambiental sem colocar em risco à saúde da população em geral.

A CETESB vem aperfeiçoando o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas, definido inicialmente em 2000, com o objetivo de agilizar a implementação das medidas de intervenção. Novo procedimento foi consolidado pela Diretoria da CETESB por meio da Decisão de Diretoria 103/C/E de 22 de julho de 2007 (CETESB, 2010c). Nesse procedimento de gerenciamento de áreas contaminadas foi estabelecida uma nova classificação de áreas contaminadas: contaminada sob investigação (AI), contaminada (AC), em processo de monitoramento para reabilitação (AMR)

e reabilitada (AR). E recentemente foi divulgado nova Decisão de Diretoria Nº 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009 (CETESB, 2010c), que também objetiva acelerar os trabalhos de remediação.

A degradação ambiental do Porto de Santos deve ser minimizada ao máximo, pois podem acarretar queda nas condições de qualidade de vida em todos os seus aspectos e, sobretudo poderá atingir todo um sistema biológico que suporta o desenvolvimento de seres vivos que também deve abranger a preservação dos manguezais. O sistema ecológico costeiro associa componentes vegetais, animais, adaptados a um solo, que sofre influência das marés, que acarretam grande variação de salinidade. Apesar das águas subterrâneas não apresentarem propriedades adequadas ao consumo humano, em função da elevada salinidade, não podemos esquecer que há outros bens e sistemas a proteger.

A manutenção, a recuperação, a minimização e o encerramento de fluxos ou ciclos contribuem para o desenvolvimento sustentável. Nessa esteira também está prevista pela legislação (São Paulo, 1976) o encerramento de uma atividade industrial com potencialidade de causar impacto, devendo ser comprovada a qualidade do solo e das águas subterrâneas dentro de padrões estabelecidos (CETESB, 2005), evitando assim, passivos ambientais de difícil solução.

A logística dos modais de transportes é outro elemento de reflexão ecossistêmica da atividade portuária, pois os casos de contaminação do solo e das águas subterrâneas são representativos.

A maioria dos terminais apresenta áreas contaminadas face aos procedimentos inadequados adotados no passado devido à inexistência de sistemas de contenção ou subdimensionados. Os trabalhos de investigação do solo e das águas subterrâneas estão em curso e alguns ainda estão realizando avaliações detalhadas e análises de risco à saúde humana, no sentido de verificar os riscos efetivos para as diferentes cenários (inalação de vapores orgânicos em sistemas abertos e fechados; contato dérmico e ingestão).

Os Terminais vêm sendo instados e motivados pelo órgão ambiental (CETESB) para efetuar supervisão contínua dessas instalações, visando realizar manutenção preventiva e corretiva com adoção de práticas operacionais adequadas. Dentre os procedimentos recomendados enfatizamos a necessidade de agilizar a análise dessas águas pluviais para a tomada de decisão sobre o destino das mesmas, evitando que essas extravasem em áreas não impermeabilizadas, como áreas de circulação de caminhões (piso com bloquetes sextavados), podendo causar contaminação do solo, das águas subterrâneas e das superficiais. Dentre outras medidas preventivas citamos a minimização do uso da água para limpeza de derramamentos e implementação de técnicas adequadas para limpeza de equipamentos; o uso de bombas com selo mecânico duplo e hermético, instalação das bombas fora das bacias de contenção, maximização do uso de juntas soldadas em relação às flangeadas, etc. Todos esses procedimentos auxiliam para que sejam minimizadas as gerações de efluentes em diversas áreas operacionais sujeitas a infiltração, que

certamente também reduzem a potencialidade desses atingirem o solo e as águas subterrâneas.

5.2.12.2 Evolução no Programa de Gerenciamento de Riscos

No Estado de São Paulo ocorreram alguns acidentes de grande impacto, que não deixaram dúvidas sobre a necessidade de implantação de medidas mitigadoras e preventivas nas instalações nos terminais químicos. Dentre eles um ocorreu em Cubatão, em fevereiro de 1984, quando um duto da PETROBRAS destinado ao transporte de gasolina causou o vazamento do produto seguido de incêndio, ocasionado morte de 99 pessoas. Em outubro de 1991 ocorreu um acidente na Ilha de Barnabé em Santos, motivado por um raio que atingiu um tanque de armazenamento de Acrilonitrila, causando um incêndio de grandes proporções. Apesar do evento não ter causado danos significativos às pessoas, causou intensas emissões de poluentes e grandes comoções na população da região, conforme Figura 31 (CETESB, 2010d).



FONTE: Arquivos da CETESB

Figura 31 – Acidente com explosão no terminal químico na Ilha Barnabé

A partir de 1988 foi exigido pela CETESB, que todos os terminais do Porto de Santos passassem a utilizar gás inerte (Nitrogênio) nos tanques destinados ao armazenamento de líquidos inflamáveis (Classe I), que minimizam a formação de massa de vapor e, conseqüentemente, reduzem a probabilidade de ocorrer acidentes similares ao relatado e outras medidas preventivas.

Em setembro de 1998 e abril de 1999, também ocorreram dois grandes acidentes nas dependências na Ilha Barnabé, trazendo novas preocupações com a segurança da região. O acidente ocorrido em 98 envolveu o vazamento da substância inflamável Diciclopentadieno durante a operação

de transferência de um tanque do terminal para o caminhão (CETESB, 2010d). Houve uma explosão seguida de incêndio, mas sem causar vítimas. Entretanto, a substância em combustão atingiu o mangue, provocando a queima de aproximadamente 300 metros quadrados de vegetação e uma quantidade significativa de água contaminada atingiu o Estuário de Santos. Outro acidente em abril de 1999 também resultou numa explosão seguida de incêndio, ocasionando a morte de um funcionário e danos à vegetação entre a área da empresa e o manguezal (CETESB,2010d).

A partir desses acidentes, a CETESB passou a reavaliar as medidas implementadas nos terminais e, iniciou em 1988, a implantação do Programa Prevenção e Gerenciamento de Riscos, contemplando os terminais da Baixada Santista, para os quais foi estabelecida a realização de estudos de análise de riscos, considerando os cenários mais críticos. Com base nesses estudos foram estabelecidas pela CETESB, várias medidas preventivas e corretivas, as quais contribuíram para redução de acidentes e da contaminação ambiental e, conseqüentemente a redução de geração de efluentes líquidos originadas dessas ocorrências.

Os Programas de Gerenciamento de Riscos e o Plano de Ação de Emergência auxiliaram na prevenção de acidentes. Os terminais e as indústrias possuem logística integrada para enfrentar as emergências ambientais e, contam também com PEI- Plano de Emergência Individual e PAM- Plano de Auxílio Mútuo (Rodrigues e Gomes, 2008). Além disso, integram o Plano Integrado de Emergência – PIE da ABTL, a partir de 1991, reunindo 11 empresas entre Santos/Alemoa e Guarujá (Poffo, 2007).

O objetivo principal desses programas/planos é organizar a ação conjunta desses terminais em situações de emergência, articulando recursos humanos e materiais, inclusive com órgãos públicos como o Corpo de Bombeiros, a CETESB e a Defesa Civil e com o PAM do Porto de Santos, buscando maior eficiência nas ações de resposta (ABTL, 2010). A Resolução CONAMA Nº 398/08 que dispõe sobre o conteúdo mínimo do Plano de Emergência Individual para incidentes de poluição por óleo em águas no mar também reforça os recursos humanos e equipamentos necessários para combater as emergências pontuais.

Todavia, destacamos que devemos ter atenção especial para que as organizações já bem estruturadas para atender grandes emergências não sejam desmotivadas, em função das estruturas individuais, que nem sempre possuem recursos humanos e materiais suficientes para atender acidentes de maior monta. Um exemplo bem sucedido foi o Plano para Vazamento de Produtos Químicos no Mar, onde as empresas participantes da Associação Brasileira de Terminais Líquidos - ABTL estruturaram um plano comum, aperfeiçoando os recursos humanos e materiais.

O Porto de Santos encontra-se em franco desenvolvimento, representando 25% da movimentação de produtos nos portos brasileiros (CODESP, 2009). A implementação das avenidas perimetrais em Santos representará um ganho significativo em termos de eficácia no Porto, além de disciplinar o tráfego, promovendo o crescimento econômico e reduzindo o número de acidentes rodoviários. Todavia, somente essa providência é

insuficiente para atender a demanda do escoamento dos produtos ou evacuação da população local em caso de acidente de grande abrangência.

A reativação e ampliação de outros modais como o transporte ferroviário podem auxiliar nessa logística. Entretanto, cabe aos empreendedores implementar um plano de minimização de impactos para o sistema de transporte regional, de forma a maximizar o uso de diferentes modais (dutoviário, ferroviário). A readequação dessas logísticas certamente reduzirá a incidência de acidentes decorrentes do transporte rodoviário com produtos químicos. Essa atividade que foi a de maior representatividade em número de acidentes (41,14%) no período de 1978 a 2009 (CETESB, 2010d) e também verificamos que os municípios afetos à Agência Ambiental de Santos em comparação às demais Agências Ambientais do Estado de São Paulo, a de Santos se situa em segundo lugar no ranking em número de acidentes ambientais, totalizando 510 no período de 1978 a nov/2009 (CETESB, 2010d). Esses dados denotam a importância de implantação de medidas mitigadoras que minimizem os acidentes ambientais nas instalações localizadas no Porto Organizado de Santos e, conseqüentemente estas reduzirão a geração de efluentes decorrentes de combate ao incêndio e de outras formas de poluição resultante no acidente (contaminação do solo; das águas subterrâneas e das águas superficiais).

5.2.12.3 Evolução no Controle da Poluição do Ar

Os terminais possuíam basicamente sistemas de controles móveis ou ainda filtros acoplados aos tanques que se mostraram na maioria dos casos ineficientes, seja pelo subdimensionamento, ou seja, pela logística das instalações. Nas plataformas de carregamento também se encontravam instalados dispositivos de controle de poluentes móveis, os quais eram subdimensionados e/ou os procedimentos operacionais eram inadequados. Objetivando o aprimoramento nas ações de controle de poluição do ar nos terminais de produtos químicos a granel na Baixada Santista, na década de 90, a CETESB iniciou um estudo das propriedades físico-químicas das substâncias manipuladas nos terminais, visando definir critérios para determinação da linha de corte das substâncias, que apresentam maior potencial de emissão de poluentes.

Em função da inexistência de padrões de emissão das substâncias manipuladas foram adotados três critérios para definição do rol de produtos químicos, cujos sistemas de armazenagem deveriam estar providos de sistemas de controle de poluentes fixos, em função das características das substâncias de interesse, quais sejam:

Pressão de Vapor: Substâncias voláteis com pressão de vapor a temperatura ambiente igual ou superior a 25,8 mmHg (0,5 psig);

Ponto de Fulgor: substâncias que apresentam ponto de fulgor menor ou igual a 37,8°C (inflamáveis – Classe I);

Corrosividade: substâncias que apresentam emanações de vapores ácidos ou alcalinos.

A implementação do programa estabelecido pela CETESB ocorreu efetivamente em 2001, na ocasião, os terminais foram intimados para apresentação de um Plano de Aprimoramento de Controle das Emissões Atmosféricas pertinente às instalações dos terminais e do cais. Dentre as quais foram contempladas as operações mencionadas a seguir:

- ✓ Carga/descarga de navios;
- ✓ Carga/ descarga de caminhões;
- ✓ Armazenagem em tanques;
- ✓ Transferência de produtos entre tanques;
- ✓ Desgaseificação de tanques;
- ✓ Abertura de tanques (medições, coleta de amostra, etc);
- ✓ Introdução e retirada de “pigs” em linhas de transferência;
- ✓ Sopragem de linhas com ar comprimido ou nitrogênio;
- ✓ Conexão e desconexão de mangotes;
- ✓ Enchimento de tambores (entamboramento).

Em função da especificidade e complexidade das fontes de emissão de COV, alguns sistemas de controle ainda sofrem ajustes operacionais e readequação dos projetos ora implantados como pós-queimadores, selos flutuantes, absorvedores e adsorvedores.

A adoção de tecnologias mais limpas é a solução mais indicada para o controle das emissões dos tanques, tais como os sistemas de recuperação

de vapores: condensadores, “*gas balancing*” – retorno de vapores aos tanques, que vem sendo adotado com sucesso (USEPA, 2009a, 2009b), eliminam ou reduzem a geração de poluentes.

Os sistemas de recuperação são basicamente voltados à coleta das emissões de tanques de estocagem, as quais são convertidas para produto líquido, podendo retornar ao mesmo tanque. Esses sistemas são os mais recomendados, pois se evita custos com perdas do produto e para o monitoramento e destinação dos efluentes e resíduos gerados e, sobretudo minimizando a poluição ambiental. Tais tecnologias vêm sendo adotadas paulatinamente nos terminais e, certamente irão se destacar em médio prazo, em função do aumento das concentrações de ozônio em determinadas regiões, que poderá inviabilizar a ampliação de instalações com emissões correlatas.

Os empreendedores têm consciência que nem sempre as tecnologias de controle adotadas são as melhores disponíveis, mas é a menos onerosa em curto prazo. Por vezes, o poluente é somente transferido para outra matriz, requerendo outros tratamentos e destinação dos resíduos, tais como, água de lavagem, carvão ativado que sofrem saturação. Além dos custos para destinação e monitoramento dos sistemas implantados, essas ficam sujeitas às falhas operacionais que podem gerar não conformidades como percepção de odor fora dos limites de propriedade.

Nessa esteira a realização de um estudo de custo e benefício para a escolha da melhor alternativa de controle disponível baseada na eficiência e eficácia e custo operacional é recomendada. Acredita-se também que em

médio prazo os sistemas de recuperação (condensadores) serão adotados pelos terminais, uma vez que é uma solução que vai ao encontro com o desenvolvimento sustentável, reduzindo ou eliminando efluentes tais como os gerados: pós-queimadores (atmosféricos); solução de lavagem saturada dos absorvedores (líquidos); carvão ativado saturado dos adsorvedores (sólidos).

5.3 Controle de Águas Pluviais nas Áreas Operacionais e Reúso como Instrumento de Gestão

5.3.1 Reúso como Instrumento de Gestão

A prática de reúso de água é um importante instrumento de gestão de efluentes, não é só uma questão de oportunidade se constitui num novo paradigma, é uma necessidade mundial de preservar os recursos naturais.

Dentre os benefícios ambientais podemos citar a redução da demanda sobre os limitados recursos de água doce, diminuição da descarga de poluentes e do consumo de energia e de poluentes para o ambiente.

Nos Estados Unidos foram implementados manuais para o desenvolvimento de boas práticas operacionais para controlar ou reduzir as cargas poluidoras decorrentes de águas pluviais e também foram criados os manuais de uso e reúso da água (USEPA, 1998, 2004).

A Comunidade Européia estabeleceu objetivos de utilização de água de forma sustentável e várias metas aos países membros com a tarefa de

até 2015, dentre elas, as águas subterrâneas e de superfície estejam despoluídas e a redução e eliminação progressiva de substâncias tóxicas no meio aquático (WFD, 2000).

Os procedimentos de prevenção a poluição reduzem a potencialidade de contaminação das águas de chuvas (USEPA, 2009b), assim como o volume de águas residuárias. Nos terminais a qualidade das águas geradas nos sistemas de contenção pode ser melhorada com a utilização de bombas seladas e/ou a realocação das mesmas para fora das bacias.

Para a adoção da prática de reúso de água, ou para a utilização de fontes alternativas de abastecimento, torna-se imprescindível identificar as atividades que apresentam maior potencial para a aplicação destas medidas. Para isto é necessário determinar os requisitos de qualidade que a fonte alternativa deve apresentar. Nos terminais químicos ocorre uma geração considerável de águas pluviais principalmente oriundas dos sistemas de contenção dos tanques, seja pelas áreas de contribuição, ou seja, pelo elevado índice pluviométrico da região. A CETESB estabelece a retenção dos primeiros quinze minutos de chuva intensa, pressupondo a retenção dos contaminantes. Em função de alguns sistemas de drenagem subdimensionados e aliada a falta de procedimento de avaliação adequada dessas águas, podem ocorrer descartes e/ou extravasamentos dos sistemas de contenção, culminando na contaminação do sistema estuarino.

5.3.2 Premissas Básicas para implantação de Projeto de Reúso

O projeto de instalação de um terminal deve ser elaborado ou adequado, de forma que minimize o uso de recursos naturais esgotáveis (água potável, energia) e que aumentam a eficiência no uso de recursos como uso racional da energia e da água potável e, sobretudo na reciclagem e na minimização de efluentes e de resíduos e, conseqüentemente, diminuindo o impacto sócio-ambiental.

A redução, reutilização e reciclagem são preceitos que envolvem ações educacionais, alternativas ecológicas, responsabilidade sócio-ambiental, práticas de sustentabilidade que podem parecer simples e cotidianas, mas são de grande capilaridade em todo o ciclo de vida de um produto.

Outro programa que merece destaque, que é focado nos pré-requisitos baseados na qualidade ambiental interna, eficiência energética, racionalização do uso da água, sustentabilidade do espaço e dos materiais, é conhecido como *LEED (Leadership in Energy and Environmental Design)*, critério voluntário foi criado com base em consenso, que pode ser adotado nos terminais químicos. O objetivo do programa é promover o desenvolvimento de empreendimentos sustentáveis, que englobam sustentabilidade econômica, ambiental e social. Apesar de ser voluntário, o conceito é bem difundido internacionalmente e inclusive há critério de classificação elaborado pelo *USGBC (United States Green Building Council)* que define categorias (platina, ouro, prata, certificada), em função dos pontos atingidos. No Brasil já há projetos implantados com essa filosofia,

cujos empreendedores relatam que além das vantagens ambientais em relação ao uso racional de água e da energia denotam responsabilidade e sustentabilidade ambiental e credibilidade junto aos seus clientes.

Nos terminais a sustentabilidade de um projeto de drenagem inicia-se na melhor escolha do espaço, qualidade dos materiais e de serviços que garantam a proteção do solo e das águas subterrâneas e que possibilitem o recolhimento da água pluvial que incide sobre a área, mediante a instalação de sistema hidráulico condizente que prevê também o direcionamento da água excedente à capacidade de reúso para descarte em corpo d água.

Para racionalização do uso da água, a instalação de medidores e hidrômetros se torna imprescindível para a identificação do consumo e a evolução dos resultados, evidenciando assim, a economia obtida mensalmente.

A utilização das planilhas constantes no Anexo B para obter as informações e possibilitar a identificação de oportunidades de uso e/ou racionalização da utilização da água potável.

Nessa ótica para amplo conhecimento da atividade se faz necessário levantamento de informações pertinentes às instalações, tais como: operações, produtos armazenados, insumos, consumo de água e de energia, processos de reciclagem e aproveitamento de resíduos, sistemas de tratamento são algumas das ferramentas sugeridas para envolver os empreendedores acerca de conceitos e práticas de sustentabilidade.

5.3.3 Sistema de Contenção dos Tanques e de Drenagem

O sistema de contenção é projetado de acordo com a Norma NBR 7501-1 (ABNT, 2000) visando reter eventuais derrames e/ou água utilizada para combate a incêndio. O sistema de drenagem na maioria dos terminais não contempla a logística necessária para efetuar a segregação dos efluentes das águas pluviais de baixa vulnerabilidade de contaminação. A realocação das bombas para fora das bacias de contenção dos tanques já foi estabelecida em todos os terminais para produtos inflamáveis, mas tal ação deveu-se inicialmente pelos aspectos de riscos ambientais em face da consideração de cenário de efeito cascata e de grande contribuição de produto na bacia, impossibilitando o bombeamento do produto restante no tanque na situação de ruptura, vazamento, explosão, etc. Tal condição atualmente é um aspecto fundamental, evitando também a contaminação das águas pluviais do sistema de contenção dos tanques já que as bombas apresentam grande potencial de vazamento e de gotejamento de produtos na bacia.

O sistema de drenagem normalmente conta com uma rede de canaletas e com tubulações subterrâneas ou aéreas distribuídas ao longo de todo o terminal. O projeto de engenharia necessário para adequar as instalações, objetivando a segregação também é simples, basicamente se resume em instalação de tanques, tubulações, bombas, válvulas e medidores de vazão e poços coletores.

5.3.4 Critério para o Controle de Águas Pluviais nas Áreas Operacionais dos Terminais Químicos e Indústrias

Atualmente, tem sido estabelecida pela CETESB que seja prevista “a coleta das águas de drenagem de todo o terminal, coletando-se os 15 minutos primeiros de chuva, na condição de dilúvio, que deverão ser armazenados em tanque pulmão para, posterior amostragem e, se necessário, tratamento, antes do lançamento no Estuário de Santos”. Todavia, na prática a interpretação dos descartes após 15 minutos de chuva intensa é bastante subjetiva, cada operador interpreta a intensidade de forma diferente, tornando a exigência sem eficácia de controle, seja pela falta de capacidade de recepção adequada, ou seja, pela falta de parâmetros que permitem a avaliação rápida para verificar se as mesmas estão em conformidade frente à legislação ambiental.

5.3.5 Características da Qualidade de Água de Sistemas de Contenção Avaliados dos Terminais

As águas pluviais geradas no sistema de contenção dos tanques de armazenagem foram avaliadas num terminal que opera com alta rotatividade dos produtos químicos nos tanques e outro cativo, onde ocorre somente o esvaziamento dos tanques, quando da necessidade de manutenção dos mesmos.

Na tabela 17 encontram-se as avaliações de alguns indicadores da qualidade das águas pluviais de um terminal cativo, ou seja, cada tanque é destinado para determinado produto (Terminal I).

Tabela 17 – Caracterização das águas pluviais de um terminal cativo

Terminal I												
Data	jun/04	mai/06	mai/06	mai/06	mai/06	jun/07	out/07	jul/08	nov/08	jun/09	jun/09	dez/09
Parâmetros	Drenagem de bacias de contenção de tanques (A, B e C) e de canaletas (Geral)											
	Geral	A	B	C	Geral	Geral	Geral	Geral	Geral	A	B	Geral
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	N.R.	9	5	7	4	N.R.	<3	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	16
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	N.R.	<50	<50	<50	<50	N.R.	<50	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	70
COT (mg C L ⁻¹)	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	31,5	6,7	N.R.	N.R.	N.R.	17,9
pH	10	6,7	6,9	6,9	6,8	10,5	8	7	7	9	9	7
Coliformes termotolerantes (UFC/100mL)												
Coliformes	N.R.	7900	330	790	230	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	<1	<1	2400
Ecotoxicidade aguda - <i>V. fischeri</i> (%)												
CE ₂₀ (15 min)	12	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	3,1	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.
CE ₂₀ - pH*	N.T.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.

N.R. - Não realizado N.T. - Não tóxico N.D. - Não detectado UFC- Unidade Formadora de Colônias; pH*-corrigido

De uma maneira geral as águas de chuvas nos sistemas de contenção dos tanques do Terminal I apresentam baixo teor de matéria orgânica. Os resultados mensurados (Tabela 17) pelos indicadores globais (DQO, DBO e COT) indicaram valores baixos e em relação à ecotoxicidade aguda a maioria das amostras testadas não apresenta concentrações capazes de acarretar redução de luminescência significativa frente à bactéria *Vibrio fischeri*, nas condições de ensaios (CE₂₀, 15 minutos). As análises bacteriológicas mostraram que as águas originadas do sistema de contenção dos tanques, normalmente não apresentam concentrações de coliformes termotolerantes relevantes. Todavia, no sistema de drenagem geral do Terminal I que recebe contribuições diversas, inclusive efluentes tratados de origem doméstica observa-se os resultados com níveis variáveis

significativos (Tabela 17). Portanto, tais sistemas devem ser investigados no sentido de verificar as contribuições pertinentes e possíveis infiltrações nos poços coletores e outros como os sistemas constituídos de fossas sépticas e filtros anaeróbios.

O Terminal H foi escolhido em face da operação com grande rotatividade de produtos nos tanques. Os parâmetros avaliados nos sistemas de drenagem para investigação da qualidade das águas de chuva encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Caracterização das águas pluviais (2007) do sistema de drenagem geral (canaletas) e do sistema de contenção dos tanques do Terminal H

Terminal H			
Parâmetros	Drenagem 1	Drenagem 2	Sistema de contenção
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	138	173	NR
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	89	85	NR
COT (mg C L ⁻¹)	83,8	190	30,6
Solventes halogenados (mgL⁻¹)			
1,1 Dicloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,1 Dicloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,1,1 Tricloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,1,1,2 Tetracloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,1,2, Tricloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,1,2,2 Tetracloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
1,2 Dicloroetano	<0,0025	<0,0025	0,045
CIS, 1,2 Dicloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Clorofórmio	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Tetracloroeto de Carbono	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Tetracloroetileno	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Trans 1,2 Dicloroetano	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Tricloroetileno	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Solventes aromáticos (mg L⁻¹)			
Benzeno	<0,0025	<0,0025	NR
Etilbenzeno	0,00539	0,145	NR
Tolueno	<0,0025	<0,0025	NR
m,p Xileno	<0,0050	<0,0050	NR
o,xileno	<0,0025	<0,0025	NR
Estireno	0,027	0,508	NR
Toxicidade aguda – <i>Vibrio fischeri</i> (%)			
CE ₂₀	35,2	26,7	70,4
CE ₅₀	84,9	53	NT
Fator de toxicidade– CE ₂₀	4,12	4,88	1,83

Os resultados (Tabela 18) indicaram que houve contaminação nas águas do sistema de drenagem geral do terminal (Estireno e Etilbenzeno) e no sistema de contenção de tanques (1,2 Dicloroetano). Em relação aos

teores de matéria orgânica constatamos que os valores mais representativos foram também no sistema de drenagem geral, que recebe contribuições de diferentes áreas operacionais. Os resultados com *V. fischeri* foram tóxicos nas condições do teste (CE₂₀, 15 min) no sistema de drenagem geral de áreas operacionais. Já no sistema de contenção a toxicidade foi baixa e o fator de toxicidade (FT) apresentou valor menor que 2, que atenderia o limite adotado pela regulamentação alemã (Knie e Lopes, 2004).

A utilização de bioensaios e indicadores globais que mensuram a matéria orgânica, ainda que sem padrão de emissão, assim como, varreduras de compostos orgânicos voláteis permitiram a identificação de problemas ambientais, as quais foram decorrentes de vazamentos em tubulações subterrâneas e aéreas. Todavia, comentamos que o tempo de resposta para obtenção de todos os resultados não foi satisfatório, já que há necessidade de tomada de decisão rápida sobre a qualidade dessas águas, pois as mesmas devem ser descartadas ou direcionadas para o tratamento, na maior brevidade possível em função dos elevados volumes gerados.

Em face da necessidade de tomada de decisão rápida sobre o destino dessas águas, principalmente nas condições de chuvas intensas, sugere-se a utilização da avaliação da ecotoxicidade aguda com a bactéria luminescente (*V. fischeri*) com equipamento portátil, conforme proposto no fluxograma da Figura 29. Existem vários sistemas comerciais disponíveis no mercado e são utilizados largamente para efetuar rastreamento de toxicidade em várias matrizes ambientais. Jennings *et al.* (2001) realizaram estudos com três sistemas: ToxAlert 10 (Merck), sistema Microtox (Azur

environmental) e o LUMISTox e relataram que há uma excelente correlação entre os sistemas. Mendonça et al. (2009); Ronco et al. (2005); Chapman (2007); Araujo et al. (2005); CETESB (2009b) recomendam o uso de ambos testes e os usuários comentam sobre a facilidade do uso das bactérias liofilizadas e os custos operacionais reduzidos, assim como, a confiabilidade, sensibilidade, rapidez e praticidade do teste.

Os ensaios ecotoxicológicos indicam que as águas pluviais oriundas dos sistemas de contenção dos tanques de produtos químicos, onde as bombas foram realocadas para áreas externas às bacias, em geral não apresentaram concentrações relevantes capazes de acarretar redução de luminescência significativa para a espécie testada (*V. fischeri*) nas condições de ensaios (15 minutos) e nas amostras testadas. Já em relação às águas pluviais originadas de sistemas de drenagem de áreas não operacionais apresentaram toxicidade aguda. A princípio essas águas não deveriam apresentar contaminação, indicando que há necessidade de revisão de procedimentos operacionais e/ou revisão nos projetos dos sistemas de drenagem de áreas operacionais, que podem estar subdimensionadas, extravasando às canaletas destinadas para a drenagem geral de águas dos terminais.

Os terminais em geral não possuem sistema de avaliação condizente para o controle das águas pluviais dos sistemas de contenção das bacias e das canaletas de drenagem, sendo somente efetuado medições de pH. Essas avaliações não são suficientes, como podem ser observadas nas Tabelas 17 e 18 e seus descartes podem causar impacto ao corpo receptor

e/ou causar poluição do solo e das águas subterrâneas quando da ocorrência de transbordo nessas instalações.

Fica evidente que antes de efetuar qualquer descarte faz-se necessário efetuar um monitoramento com indicadores de qualidade com respostas rápidas. Os sistemas de contenção não estão projetados para reter grandes volumes de águas por muito tempo, pois essa capacidade também é destinada para reter produtos decorrentes de eventuais vazamentos ou de acidente ambiental para receber águas oriundas de combate de incêndio.

5.3.6 Características da Qualidade de Água de Sistemas de Drenagem geral de Áreas Operacionais das Indústrias

O objetivo dos dados constantes na Tabela 19 foi mostrar um comparativo das características dos sistemas de drenagem de áreas operacionais e do afluyente oriunda das plantas industriais. Os resultados dão conta de que há necessidade efetuar um controle das águas pluviais geradas nesses sistemas de drenagem de áreas operacionais.

Tabela 19 – Caracterização das águas pluviais dos sistemas de drenagem de áreas operacionais e do afluente de plantas industriais

Parâmetros	Indústria A e B				Afluente-Planta Industrial	
	Águas Pluviais de Áreas Operacionais				AA	AB
	out/07					
Data	A	B	C	D		
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	N.C.	N.C.	NC	N.C.	51600	31400
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	30	N.C.	50	43	16000	N.C.
COT (mg C L ⁻¹)	84,7	159	38,2	162	17400	15300
Solventes aromáticos (mg L⁻¹)						
Benzeno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
Estireno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
Etilbenzeno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
Tolueno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
m,p, xileno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
o,xileno	N.R.	N.R.	N.R.	NR	N.R.	N.R.
Ecotoxicidade aguda- <i>Vibrio fischeri</i> (%)						
CE ₂₀ (15 min)	0,52	4,73	6,68	N.T.	3,74	0,631
CE ₅₀ (15 min)	1,75	13,4	14,3		16,2	1,97
FT	313	39,1	19,5	1	39,1	284

N.T.- Não Tóxico; N.R.- Não realizado; N.C.- Não concluído

Na primeira campanha realizada em out/2007, os resultados ecotoxicológicos foram em geral muito tóxicos tanto nas águas pluviais dos sistemas de drenagem quanto nos efluentes brutos provenientes das duas plantas químicas avaliadas.

Em relação aos teores de matéria orgânica medida pelos indicadores (DBO₅, DQO COT) nos efluentes brutos ficou prejudicada. Alguns resultados não foram concluídos, indicando a provável presença de substâncias tóxicas e/ou interferentes nas amostras testadas. Vale notar que o índice de biodegradabilidade obtida pela relação (DBO₅/DQO) foi de 0,3, mostrando que o afluente da planta química AA, apresenta substâncias de difícil biodegradabilidade. Mendonça et al.(2009) consideram que valores menores

que índices menores que 0,5 apresentam potencialidade de presença de substâncias recalcitrantes nos efluentes tratados.

Na Tabela 19 encontram-se os resultados relativos às duas campanhas de amostragem realizadas em 2008, que mostraram melhorias significativas em relação ao da de 2007. Medidas preventivas foram adotadas para minimizar as contribuições decorrentes de vazamentos, tais como utilização de bombas seladas, contenção primária de equipamentos com maior potencial de vazamento e com coberturas dessas áreas, etc. O sucesso dessas medidas resultou na melhoria da qualidade dessas águas pluviais, onde a maioria dos resultados foi não tóxica frente à bactéria luminescente na campanha de amostragem em 2008 (Tabela 20).

Tabela 20 – Caracterização das águas pluviais dos sistemas de drenagem de áreas operacionais de plantas industriais

Indústria A e B							
Parâmetros	Águas Pluviais de Áreas Operacionais						
Data	jul/08	nov/08	jul/08	nov/08	nov/08	jul/08	nov/08
	A		B		C	D	
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	N.R.	N.R.	N.C.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	N.R.	N.R.	N.C.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
COT (mg C L ⁻¹)	8,8	N.R.	117	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Solventes aromáticos (mg L⁻¹)							
Benzeno	<0,0025	N.R.	<0,0025	N.R.	N.R.	<0,0025	NR
Estireno	<0,0025	N.R.	<0,0025	N.R.	N.R.	NR	NR
Etilbenzeno	<0,0025	N.R.	0,0114	N.R.	N.R.	0,00513	NR
Tolueno	<0,0050	N.R.	0,00946	N.R.	N.R.	<0,0050	NR
m,p, xileno	<0,0025	N.R.	<0,0025	N.R.	N.R.	<0,0025	NR
o,xileno	<0,0025	N.R.	<0,0025	N.R.	N.R.	<0,0025	NR
Ecotoxicidade aguda- <i>Vibrio fischeri</i> (%)							
CE ₂₀ (15 min)	58,3	62,8	28,9	N.T.	N.T.	11,6	N.T.
CE ₅₀ (15 min)	N.T.	N.T.	N.T.			39,8	
FT	1,8	2,4	4,9	1	1	19,5	1

N.T.- Não Tóxico; N.R.- Não realizado; N.C.- Não concluído

Em relação aos problemas associados a sólidos sedimentáveis nas águas pluviais, a adequada manutenção das bacias de contenção dos tanques de armazenagem de produtos químicos e petroquímicos tem mostrado resultados eficazes. Tal condição já não ocorre nas canaletas apresentam acúmulo de materiais diversos carreados depositados nos sistemas viários pela chuva. Caso seja necessária a remoção de sólidos, a implantação de equipamentos compactos como hidrociclones ou tanque provido com areia de diferentes granulometrias é recomendada. Caixas de areia requerem grandes áreas de instalação razão pela tem sido evitada. A areia e outros materiais dessa natureza sedimentam como partículas discretas, não interferem uma na outra e decantam com velocidade constante de acordo com a Lei de Stokes. A retenção de sólidos evita a abrasão nos equipamentos, tubulações e nas bombas, reduzindo a possibilidade de obstrução dos mesmos e, facilitam o transporte do líquido, reduzindo a frequência de limpeza no sistema de bombeamento. Os equipamentos compactos com filtros de areia são também passíveis de realização de limpeza por meio de retrolavagem.

5.3.7 Sistema de Captação de Águas Pluviais e Balanço Hídrico

Para uma correta quantificação dos efluentes, das águas pluviais, da água potável recomenda-se a instalação de medidores automáticos de vazão e totalizadores como hidrômetros e outros, visando realizar um

balanço hídrico com a implementação de planilhas eletrônicas abaixo constantes no Anexo B (consumo de água; geração de efluentes para tratamento interno; efluente tratado e descartado ou enviado para terceiros). Tais informações possibilitarão a identificação de oportunidades de uso e/ou racionalização da utilização da água potável, mostrando a evolução dos resultados, evidenciando também a economia obtida mensalmente, que servirá como estímulo para manutenção do projeto.

5.3.8 Dimensionamento do Reservatório de Água de Reúso

O método racional é largamente utilizado para o cálculo de descargas para pequenas bacias que não apresentem complexidade. Esse método foi introduzido em 1889 e é também utilizado nos Estados Unidos e em vários outros países. Os princípios básicos dessa metodologia são: a duração da precipitação máxima de projeto é igual ao tempo de concentração da bacia, admitindo-se que a bacia seja pequena para que essa condição aconteça, pois a duração é inversamente proporcional à intensidade; coeficiente único relacionado ao grau de impermeabilização, conhecido como coeficiente de escoamento superficial (C), estimado com base nas características da bacia; e, não avalia o volume da cheia e a distribuição temporal das vazões (Pfafstetter,1982).

Para o dimensionamento do tanque de recepção de água pluvial para reúso foram consideradas as principais premissas: quantidade de água de reúso necessária e a vazão de projeto em função da ocorrência e incidência

de chuvas. Prioritariamente, deverão ser consideradas as áreas de atividade ao ar livre relativas às bacias de contenção dos tanques como oportunidades de reúso. Caso haja necessidade de um volume de água maior para o reúso, outras áreas operacionais ou não podem ser utilizadas, preferencialmente as pavimentadas e de menor potencial de contaminação. Para facilitar o gerenciamento da quantidade de água a ser captada e eventualmente a ser tratada, a utilização de dois tanques é recomendada.

O tanque de recepção deve garantir a coleta dos 15 minutos de chuva na condição de dilúvio, a fim de garantir que eventual contaminação nas bacias seja contida e o excedente seja possível direcionar ao sistema estuarino.

5.3.8.1 Cálculo da Intensidade de Chuva

A Intensidade da precipitação é a relação entre a altura pluviométrica e a duração da chuva expressa em mm/h ou mm/min. Uma chuva de 1 mm/min corresponde a uma vazão de 1 L/min, afluindo numa área de 1 m².

O Brasil dispõe de várias equações de chuvas intensa determinadas em diversas localidades. Neste trabalho foram considerados três métodos baseadas nas equações de chuvas desenvolvidas por Pfafstetter (1982), Mero e Magni (1982) adotadas também no trabalho desenvolvido pelo convênio DAAE/USP em 1999 e Mello et al. (2003).

⊙ **Equação do Engº Otto Pfafstetter - Método Racional**

O Engº Otto Pfafstetter foi o pioneiro no desenvolvimento de estudos relativos às chuvas intensas no Brasil. O método racional é indicado para o cálculo de descargas para bacias que não apresentem complexidade e que tenham no máximo 3 hectares (Pfafstetter, 1982). Esse método é largamente utilizado nos Estados Unidos e em vários outros países. As precipitações máximas, em função de sua duração e tempo de recorrência, são definidas por meio de fórmulas empíricas, cujos coeficientes e equação constam no Anexo C.

⊙ **Equações do tipo “ln ln”**

Mero e Magni (1982) desenvolveram as equações do tipo “ln ln”, entre 1979 e 1982 para o Estado de São Paulo e consideraram séries anuais e parciais de intensidades de chuvas, cujos coeficientes e equação constam no Anexo C.

⊙ **Método da krigagem e inverso do quadrado da distância**

Mello et al. (2003) desenvolveram o método da krigagem e inverso do quadrado da distância ou interpolação estatística que consiste em trabalhar os dados de precipitação máxima em diferentes tempos de duração, constituindo-se séries históricas, ajustando-se os parâmetros citados, por

meio de regressão múltipla não-linear. Para o estudo foram empregadas informações de equações de chuvas intensas e respectiva localização geográfica de 14 estações meteorológicas do Estado de São Paulo, ajustadas com base em série histórica de dados pluviográficos. O método é recomendado para obtenção da equação de chuvas intensas para locais desprovidos de dados pluviométricos, utilizando dados de estações meteorológicas adjacentes em distâncias não superior a 100 km, cujos coeficientes e equação constam no ANEXO C.

Na Tabela 21 constam os resultados da intensidade de chuva e com valores médios por município e por região, obtidos pelas equações anteriormente mencionadas, considerando o tempo (t) de 15 minutos e o tempo de retorno (T) de 25 anos. Os dados dos coeficientes, equação e a planilha de cálculo encontram no Anexo C.

Tabela 21 – Valores das intensidades de chuvas considerando as equações de chuvas estudadas

Equações	Intensidade (mm/min)				Região
	Santos	Guarujá	São Vicente	Cubatão	
Pfafstetter	2,83	-	-	-	2,83
In In	2,42	-	2,96	2,99	2,64
krigagem	-	2,32	-	2,54	2,43
Município	2,63	2,32	2,96	2,77	2,63

Como pode ser observado que os três métodos adotados para o cálculo da intensidade de chuva nas cidades da região em estudo, não variam significativamente.

5.3.8.2 Cálculo da Vazão de Água de Chuva

O cálculo da vazão será efetuado pela equação 8:

$$Q = 166,67 * C * I * A \quad (8)$$

Onde:

Q: vazão em L/s;

C: água precipitada na bacia contribuinte em % (coeficiente de *runoff* ou coeficiente de escoamento superficial);

I: intensidade de chuva em mm/min e,

A: área em hectares (ha).

O coeficiente de escoamento superficial (C) é estabelecido em função do tipo de terreno ou impermeabilização, conforme Tabela 22:

Tabela 22 – Coeficientes de escoamento superficial

Tipo de Terreno ou Pavimento	Coeficiente
Terreno natural	0,25
Área de brita ou cascalho	0,5
Área pavimentada ou coberta	0,75-0,9

FONTE: DAEE,1986

5.3.8.3 Cálculo do Volume do Reservatório de Água de Reúso:

Para maior consistência nos dados de projeto é conveniente adotar modelos que levem em conta o período de retorno de 25 anos preferencialmente, pois pode haver oscilações nas incidências de chuva. O exemplo típico é a incidência de chuva do município de Santos, onde normalmente os meses do verão são marcados com chuvas intensas e no inverno pela estiagem.

O cálculo do volume do tanque será efetuado pela equação 9:

$$J = Q * tc * K \quad (9)$$

Onde:

J: volume do tanque de contenção em m³;

Q: vazão da chuva em m³/s;

tc: tempo de duração da chuva (15 min);

K: é um fator adimensional em função de $E=Q_e/Q_a$, sendo que Q_e é a vazão do efluente e Q_a do afluente, considerando que a vazão do afluente é pelo menos 10 vezes maior que a vazão do efluente, equivalendo um $E=0,1$ e sendo $K=\log 1/E$ pela Equação de Muller- Neuhaus obtém-se $K=1$.

Considerando um período de retorno de 25 anos e 15 minutos, adotando-se a intensidade de chuva de $i_{15,25} = 2,83$ mm/min (Otto

Pfafstetter), $C=0,75$ e o $A= 30.000 \text{ m}^2$ (área média adotada para cada terminal) resultou em cerca de 1000 m^3 .

A potencialidade do volume de água coletada mensalmente nos terminais, considerando a área de contribuição e o índice pluviométrico no período de retorno de 25 anos, adotando o coeficiente de 0,75 e área máxima de 3 hectares e sem considerar as perdas por evaporação resulta nos volumes constantes na Tabela 23.

Tabela 23 – Volume de água coletada mensal dos terminais

TERMINAL		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Área de contribuição (m ²)		30000	30000	30000	25428	30000	27807	30000	30000	25704
Meses	Índice pluviométrico (mm) 25 anos	Volume coletado (m ³)								
Janeiro	265	5963	5963	5963	5054	5963	5527	5963	5963	5109
Fevereiro	215	4838	4838	4838	4100	4838	4484	4838	4838	4145
Março	206	4635	4635	4635	3929	4635	4296	4635	4635	3971
Abril	170	3825	3825	3825	3242	3825	3545	3825	3825	3277
Mai	121	2723	2723	2723	2308	2723	2523	2723	2723	2333
Junho	62	1395	1395	1395	1182	1395	1293	1395	1395	1195
Julho	90	2025	2025	2025	1716	2025	1877	2025	2025	1735
Agosto	74	1665	1665	1665	1411	1665	1543	1665	1665	1427
Setembro	161	3623	3623	3623	3070	3623	3358	3623	3623	3104
Outubro	201	4523	4523	4523	3833	4523	4192	4523	4523	3875
Novembro	216	4860	4860	4860	4119	4860	4505	4860	4860	4164
Dezembro	237	5333	5333	5333	4520	5333	4943	5333	5333	4569
Total	2018	45405	45405	45405	38485	45405	42086	45405	45405	38903
Média	168	3784	3784	3784	3207	3784	3507	3784	3784	3242

Conforme pode ser observado deverá ser prevista uma estrutura hidráulica que permita desviar o excedente nas condições de dilúvio. Para que cada empreendedor possa definir a sua necessidade de aproveitamento de águas pluviais, calculamos o volume a ser reservado, por meio de balanço de vazões com base na seguinte equação 10:

$$V = ((P * C * A)/1000) - D \quad (10)$$

Onde:

V= volume de água reservada em m³;

P= precipitação diária em mm;

C= coeficiente de escoamento superficial;

A= área de coleta em m² e,

D = Demanda de água em m³.

Os resultados de entrada considerados para a simulação basearam-se em dados (fixos e variáveis):

⊙ Fixos:

- Área bacias de contenção: 30.000 m²;
- Dados diários de precipitação no ano de 2009 (fornecidos pela SABESP);
- Coeficiente de escoamento superficial igual a 0,75 (adimensional) e;

⊙ Variáveis:

- Demandas a serem atendidas: 20; 40 e 60 m³/dia;
- Volume do reservatório de 100 a 1000 m³.

O dimensionamento do reservatório de armazenamento foi realizado por meio de simulações, variando-se os parâmetros da equação 10.

Após o levantamento de informações baseado no aproveitamento de águas pluviais dessa atividade, foi efetuada a análise da capacidade de retenção com base nos dados pluviométricos diários de 2009, que relaciona o volume de água potencialmente armazenado em função da capacidade do reservatório e da demanda a ser atendida (Figura 32).

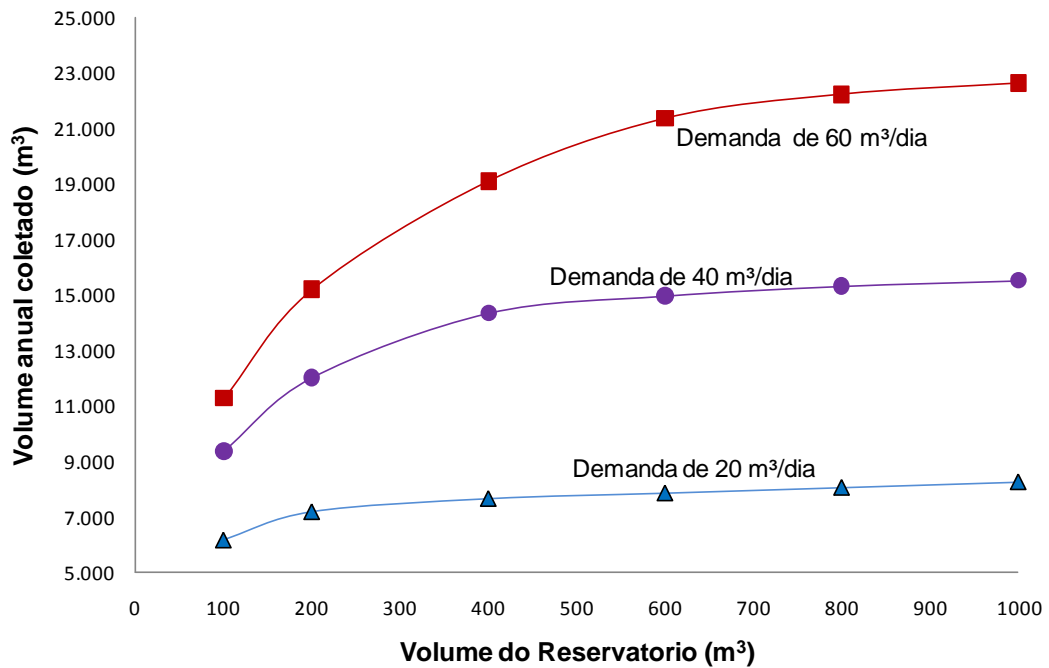
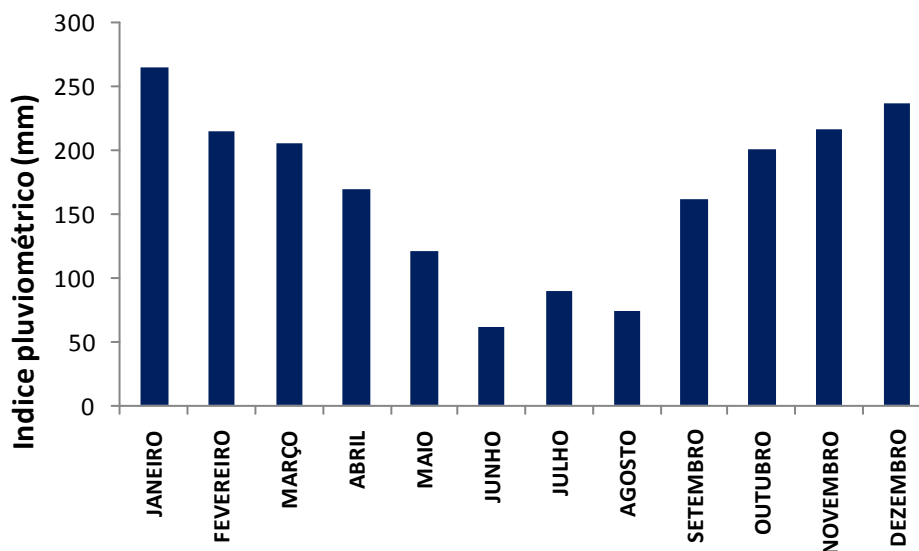


Figura 32 – Curvas referentes aos volumes de águas coletados em função da demanda de água e do volume do reservatório

Dos dados da Figura 32, verifica-se que quanto maior for a demanda, maior será o volume anual utilizado, que representará uma redução considerável no consumo de água potável. Nota-se também que quando a demanda é baixa de 20m³/dia, não faz sentido projetar um reservatório de 1000 m³, uma vez que, o volume coletado não altera significativamente. Enquanto que para demanda de 60 m³/dia torna-se relevante a decisão pela implantação de um reservatório de 1000 m³.

As curvas constando as demandas são de relevância em face da sazonalidade das chuvas que incidem na região. Por essa razão se recomenda a implantação de 1000m³ para garantir reservas de água em épocas de estiagem, que ocorrem normalmente no inverno. Tal ocorrência

encontra-se evidenciada (Figura 33), para as quais consideramos os índices pluviométricos nos últimos 25 anos para a região.



FONTE: <http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/>

Figura 33 – Índice pluviométrico da cidade de Santos - período de retorno de 25 anos

5.3.9 Tratamento por Ozonização das Águas Pluviais das Bacias dos Tanques dos Terminais

Os equipamentos utilizados constam na Figura 16 e as vazões de transferência de ozônio foram monitoradas conforme Tabela 24 e as concentrações foram expressas em $\text{mg O}_3 \text{ L}^{-1}$.

Tabela 24 – Resultados dos testes de ozonização realizados nas águas pluviais

Parâmetros	Unidade	Amostra	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Vazão de O ₃	g h ⁻¹	ZERO	3	3	3
Tempo	min	ZERO	2,5	5	15
Volume	L	-	25	23	25
Concentração de O ₃	mgL ⁻¹	ZERO	5	10,87	30
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	15	15	17	19
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	131	121	98	126
COT	mg C L ⁻¹	98,9	86,5	86,3	81,7
<i>Vibrio fischeri</i> (CE ₂₀)	%	7,79	24,8	N.T.	70,4
<i>Vibrio fischeri</i> (CE ₅₀)	%	75,8	N.T.	N.T.	N.T.
<i>Vibrio fischeri</i> (FT)		19,5	4,88	1	1,4
Colif. termotolerantes	UFC/100mL	<1	104	<1	<1

UFC- Unidade Formadora de Colônia; FT- Fator de Toxicidade; NT- Não tóxico

A concentração de ozônio foi variável em função do volume do reator e do tempo de transferência (Tabela 24). A seguir apresentaremos os comentários sobre a influência em relação aos parâmetros estudados:

5.3.9.1 Influência nos Resultados de DBO₅, DQO e COT

Os teores de compostos orgânicos medidos pela DBO₅, DQO e COT foram relativamente baixos como era esperado nos sistemas de contenção adequadamente operados. Comenta-se que na ocasião o pH da amostra apresentava-se alcalino, associada a vazamentos do sistema de armazenagem de soda cáustica na plataforma de carregamento do Terminal I e também houve um problema operacional com o sistema de bombeamento, ocorrendo o acúmulo dessas águas nesses reservatórios, acarretando proliferação de algas. Nota-se que as variações não foram

expressivas e que devem também ser levadas em conta as incertezas das metodologias de análises.

Para o parâmetro COT houve uma pequena redução do teor de orgânicos conforme Figura 34 e as eficiências de redução em relação à amostra inicial foram 12,5% (Teste 1); 12,7% (Teste 2) e 17,4% (Teste 3). Todavia, os teores orgânicos na amostra bruta já eram relativamente baixos.

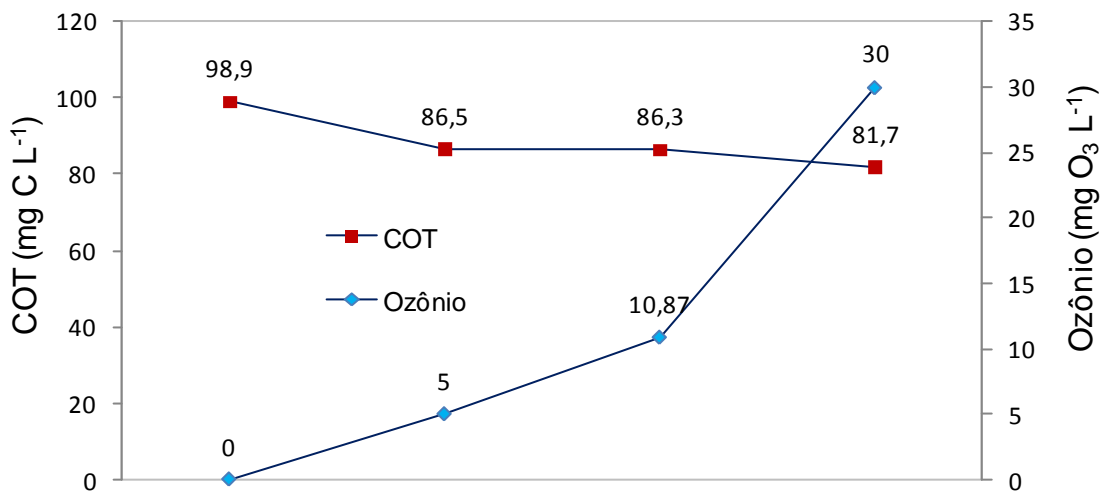


Figura 34 – Resultados de COT com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas

Em relação à DBO₅ (Tabela 24) nota-se que os valores atendem a regulamentação americana que é < 30mg O₂ L⁻¹ (Tabela 8).

5.3.9.2 Resultados de Ecotoxicidade Aguda- *Vibrio fischeri*

Diferentemente da redução de DBO₅, DQO e COT houve uma redução expressiva na ecotoxicidade aguda dessas águas pluviais. Conforme Figura 35 a partir do Teste 2 com 10,87 mg L⁻¹ de Ozônio atingiu o resultado não tóxico, nas condições do teste (CE₅₀, 15 min).

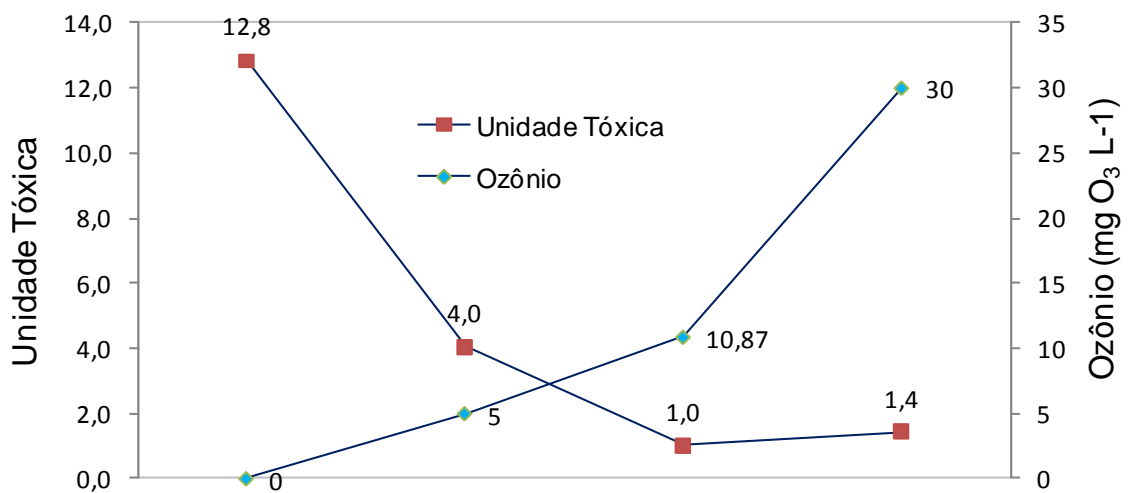


Figura 35 – Resultados de Unidade Tóxica com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas

Em relação ao fator de toxicidade ou fator de diluição, os valores de FT foram inferiores a 2 a partir do Teste 2 (Figura 36), que são considerados descartes em conformidade ambiental pela regulamentação alemã (Knie e Lopes, 2004).

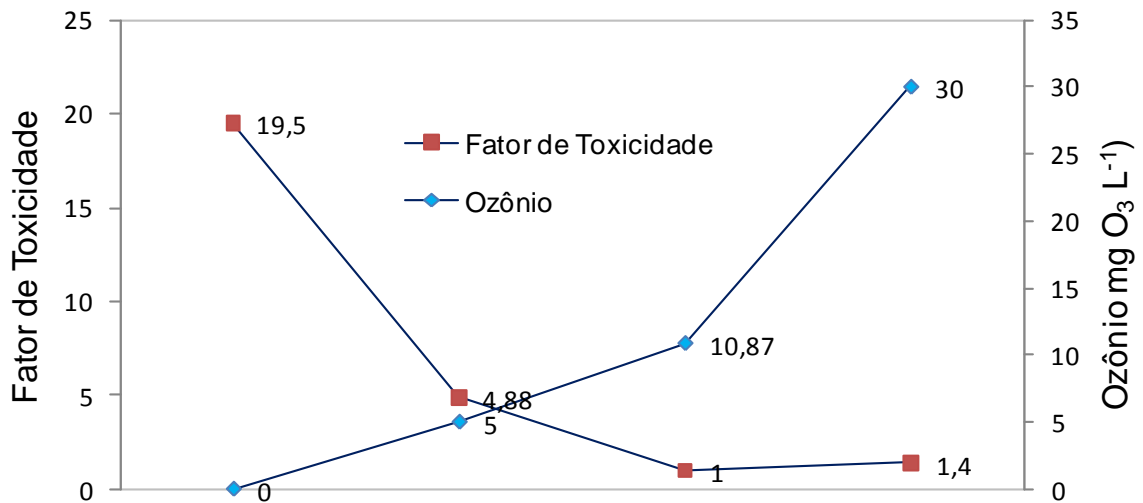


Figura 36 – Resultados de Fator de Toxicidade com as diferentes Concentrações de Ozônio Aplicadas

5.3.9.3 Coliformes Termotolerantes

Os padrões de qualidade são definidos de forma indireta por indicadores, tais como, coliformes termotolerantes que se baseiam na ausência ou baixa densidade de patogênicos para avaliar os riscos ambientais.

Na Tabela 24 Verifica-se que a qualidade do efluente apresentou o valor de 104 UFC/100mL para o Teste 2, enquanto os do Teste 3 e 4 apresentaram valores menores que 1. As águas pluviais das bacias, em geral apresentam baixa incidência de coliformes termotolerantes. USEPA (2004) conforme constante na Tabela 8 adota valores nos EUA que variam de 200 a 800 NMP/100mL para reúso industrial.

A presença de microorganismos não significa necessariamente a transmissão de doenças (Hespanhol, 2003), a possibilidade de infectar

determinado indivíduo depende de uma série de fatores, tais como, carga residual e persistência de determinados microorganismos e pelas características dos hospedeiros, que tornam o risco real de causar doenças, bem inferior ao risco potencial pela simples presença de determinado microorganismo.

Metcalf e Eddy (2003) consideram como principais variáveis as características da água residuária a ser tratada e que águas com valores menores que 1000 UFC/100 mL são consideradas aceitáveis para determinado uso. Para obtenção de água de reúso com melhores condições sanitárias, objetivando a redução ou isenção de microorganismos patogênicos (Metcalf e Eddy, 2003) recomendam a oxidação por processo de ozonização com benefícios e vantagens em relação a outros processos de desinfecção.

Uma dosagem de ozônio na faixa de 10 a 40 mg O₃ L⁻¹ foi indicado (Metcalf e Eddy ,2003) como necessária para a redução da concentração de coliformes totais na faixa de 10⁷ a 10⁹ NMP/100 mL para 10³ NMP/100 mL. Hespanhol (2003) considera que os sistemas de reúso quando são implementados adequadamente trazem uma série de melhorias ambientais. . Entretanto, complementa que se forem efetuadas, de forma, negligente poderão acarretar uma série de riscos à saúde e ao meio ambiente.

5.3.9.4 Observação do Efeito sobre a Cor do Efluente

Da Figura 37 foi constatado que nos três testes conduzido em diferentes tempos e concentrações de ozônio para cada volume conforme constante na Tabela 24.

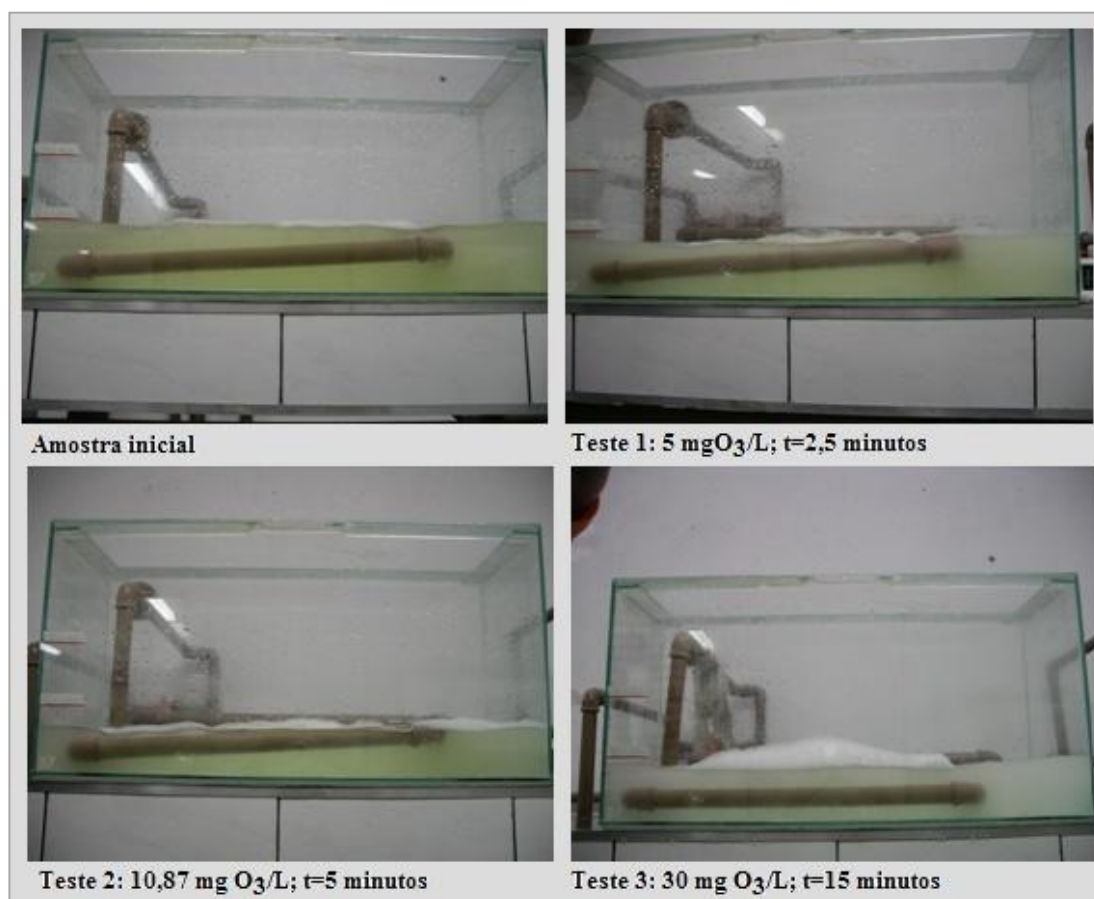


Figura 37 – Evolução na qualidade da cor com diferentes concentrações de ozônio e tempo de contato

O Teste 3 apresentou água com melhor qualidade no que diz respeito as propriedades organolépticas. Todavia, a amostra analisada de água pluvial encontrava-se com proliferação de algas, que é atípica num terminal.

Na ocasião ocorreu uma falha no sistema de bombeamento ao sistema biológico existente.

5.3.9.5 Alcalinidade

Assalin e Duran (2006) compararam a eficiência do processo de ozonização ($14 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$) na degradação de Fenóis ($0,8 \text{ mmol L}^{-1}$), em dois distintos valores de pH (3 e 10). Em apenas sete minutos de tratamento, o processo realizado em pH alcalino resultou em 39% de remoção de COT, enquanto o processo realizado em pH 3 resultou em apenas 4% de remoção, para um mesmo período de tratamento. Estes resultados corroboraram a efetividade da reação de oxidação via radical hidroxila.

Vários pesquisadores relatam que a maior parte do teor de ozônio consumido durante a ozonização ocorre nos primeiros 5 minutos. O consumo de ozônio pode ser melhor entendido, analisando-se a variável dose instantânea aplicada de ozônio e o comportamento dessa transferência de ozônio, que é influenciado pela hidrodinâmica do reator, quantidade de ozônio disponível para reagir e características do efluente.

Mancuso e Santos (2003) recomendam a utilização de ozônio em sistemas de reúso devido o seu elevado potencial de germicida para destruição de vírus, bactérias e outros patógenos. A ozonização também promove a oxidação de eventuais substâncias orgânicas tóxicas e persistentes presentes nas águas pluviais oriunda do sistema de drenagem do terminal.

Com base nos resultados obtidos propomos usar os testes ecotoxicológicos e indicadores globais para mensurar a matéria orgânica (DQO ou COT) e coliforme termotolerante para estabelecer a qualidade da água para um determinado uso.

5.3.10 O Valor Econômico da Água

A água ainda não é um insumo que afete de forma relevante os custos operacionais de alguns setores industriais, mesmo considerando os custos do tratamento de seus efluentes. Eles são suplantados pelos custos com outros aspectos, tais como: matérias primas; mão-de-obra, custo de destinação dos resíduos e de efluentes, sistema de controle de poluição do ar manutenção e limpeza dos equipamentos; utilidades: energia, nitrogênio, entre outros, como o transporte.

Na Tabela 25, constam o consumo de água do terminal H e seus custos com base setembro de 2008 e na Tabela 23 constam os volumes de água calculados, que representam a quantidade de toda a água que poderia ser coletada no ano de 2007 (20% foram adotados para a água de consumo doméstico). Verificamos que, ainda que tenhamos considerado a captação limitada de 30000 m³ (3 ha), ainda assim, não haveria déficit de captação de águas para as áreas consideradas no projeto.

Tabela 25 – Consumo e custos mensais e totais de água do Terminal H

Terminal H			
custo/m ³ -SET/08 >50 m ³	R\$ 8,05/m ³		8,05
2007	Consumo total(m ³)	Consumo Industrial (m ³)	custo Mensal (R\$)
Jan	1102	881,6	8.871,10
Fev	340	272	2.737,00
Mar	601	480,8	4.838,05
Abr	1559	1247,2	12.549,95
Mai	1020	816	8.211,00
Jun	761	608,8	6.126,05
Jul	863	690,4	6.947,15
Ago	668	534,4	5.377,40
Set	784	627,2	6.311,20
Out	479	383,2	3.855,95
Nov	312	249,6	2.511,60
Dez	1619	1295,2	13.032,95
total	10108	8086,4	81.369,40

Os resultados mostraram que a economia seria expressiva e os custos podem ser praticamente considerados como custos diretos e de retorno rápido do investimento e, considerando ainda que a curto prazo irá incidir na redução dos custos operacionais; de tratamento e de consumo de água potável, que gerarão maior lucratividade à unidade de negócio.

Além do sistema de reúso escolhido, outro fator preponderante é a quantidade e a qualidade da água requerida, os quais definirão os custos de investimento do projeto. Para a aplicação de qualquer prática de reúso de água deve considerar as questões de ordem técnica, operacional e econômica.

Mierzwa *apud* Morelli (2006) comenta que na ótica da avaliação econômica de alternativas que visam à conservação de água devem considerar os custos:

- ⊙ “Custos diretos: incluem os custos que são identificados em uma análise financeira convencional como, por exemplo, capital investido, matéria prima, mão de obra e custos de operação, entre outros;”
- ⊙ “Custos indiretos: são os custos que não podem ser diretamente associados aos produtos, processos, ou instalações com um todo, alocados como despesas gerais. Estão incluídos nesta categoria os custos de projeto e custos de monitoramento”;
- ⊙ “Custos duvidosos: são custos que podem, ou não tornarem-se reais no futuro. Esses podem ser descritos qualitativamente ou quantificados em termos da expectativa de sua magnitude, frequência e duração. Como exemplo pode-se incluir os custos originados em função do pagamento de indenizações e/ou multas resultante de atividades que possam comprometer o meio ambiente e a saúde da população”;
- ⊙ “Custos inatingíveis: são os custos que requerem alguma interpretação subjetiva para sua avaliação e quantificação. Por exemplo, custos originados em função da mudança da imagem corporativa da empresa, a relação com os consumidores, moral dos empregados e a relação com os órgãos de controle ambiental”

Já para indústrias, onde a água é bem mais cara, é usualmente viável esse uso (CETESB, 2010c).

Para implantação de um sistema compacto estima-se cerca de R\$ 200.000,00 e para instalação de um reservatório de 1000 m³ foi estimado um custo de R\$ 80.000,00 e uma bomba de 2,5 m³/h no valor de R\$ 6000,00 aproximadamente. Para tecnologia de ozonização, conforme mostra Figura 16 e considerando uma aplicação de 10 mg O₃ L⁻¹ com base nos resultados obtidos (Tabela 23), seriam aplicados na recirculação da água pluvial de 60m³/dia (2,5 m³/h) por 20 h diárias. Para aquisição desses equipamentos, de acordo com informações de um fornecedor seria necessário um investimento de cerca R\$ 70.000,00, incluindo três bombas de recirculação.

Em termos econômicos para os empreendimentos industriais o reúso é viável, para a implantação dos dois sistemas de tratamento sugeridos considerando uma demanda de 60 m³/dia, o que representará uma economia anual de R\$184.000 ao ano (custo R\$ 8,41 por m³ - Nov/2009).

O reúso não só proporciona a redução da demanda nos limitados recursos de água doce, bem como a diminuição de descarga de poluentes para o meio ambiente e, conseqüentemente incidirá na redução do consumo de energia. Portanto, não resta dúvida tanto a viabilidade técnica quanto o estudo de viabilidade econômica se mostraram vantajosos.

5.3.11 Incentivos de Reúso de Água

Os incentivos especiais e liberação de investimento por parte de autoridades governamentais ou não são importantes instrumentos para influenciar positivamente a mudança de comportamento.

No Estado de São Paulo os principais fatores que incentivam e fomentam o reúso da água são atribuídos à cobrança pela captação da água e pelo descarte de efluentes estabelecidos pela Lei nº 9433/97. Outros fatores também têm a sua relevância para motivação como o custo ascendente da água potável, escassez de água em determinadas regiões e exigências crescentes na legislação ambiental relativo ao padrão de emissão de efluentes e padrão de qualidade das águas.

O pressuposto básico para o desenvolvimento de novas propostas de reúso é sua orientação focada para um planejamento integrado dos recursos hídricos com incentivos de novos estudos e pesquisas com divulgação e de aceitação pública. Essas ações devem ser operacionalizadas em regime de parceria com universidades e outras iniciativas privadas voltadas ao desenvolvimento de novas unidades de negócios e de novas tecnologias.

Certamente são várias propostas que se alinham em muitos aspectos similares nas atividades industriais, todavia, é interessante que seja realizado um estudo de custos e benefícios que assegurará uma melhor articulação com os vários atores envolvidos no processo de análise e aprovação da proposta pretendida.

5.3.12 Tendência do Reúso de Efluentes e Águas Pluviais

A visão de futuro de reúso é ser reconhecido não só como atendimento a uma exigência ambiental no âmbito preventivo, promovendo a preservação de recursos naturais às gerações futuras, mas, sobretudo vislumbrando

novas oportunidades de reúso, provendo diferenciais competitivos para o empreendedor com redução de seus custos de consumo de água e, conseqüentemente, os operacionais, beneficiando permanentemente o meio ambiente.

Muito embora haja desenvolvimento contínuo de leis sobre a matéria de reúso de água há necessidade de promover uma gestão ambiental com a integração de uma equipe conscientizada e qualificada que constitui a base do desempenho e sucesso do projeto. Outro fator facilitador é a redução dos custos das tecnologias que garantem uma melhor qualidade da água como ozonização, osmose reversa, entre outras, também se encontram acessíveis no mercado nacional.

A prática de reúso se bem executada traz benefícios ambientais, sociais e econômicos, seja para os usuários que se utilizem destas águas, ou seja, a Bacia Hidrográfica que terá águas disponíveis para os usos mais nobres. Por outro lado, a disseminação de sua prática deve ser baseada numa regulamentação, de forma que não haja prejuízos dos seus benefícios e, sobretudo, haja garantia de proteção de saúde pública e do meio ambiente.

5.4 Efluentes Industriais

O tratamento dos efluentes originados de industriais químicas e petroquímicas é comumente baseado em processos biológicos em face dos grandes volumes, cujo objetivo é mineralização dos compostos orgânicos

transformando-os basicamente em CO₂ e H₂O e, sobretudo, com custos relativamente baixos (Freire et al., 2000). Os autores também comentam que a principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de DBO₅, DQO ou COT.

O controle da população de microorganismos é fundamental para garantir a eficiência e eficácia do tratamento, devendo para tanto ser previsto um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. No lodo existe um grande número de espécies bacterianas, além de fungos, protozoários e outros microorganismos, que podem favorecer a redução de um grande número de compostos químicos. Aliada ainda a recirculação de lodo, onde uma grande proporção de biomassa faz com que um grande número de microorganismos permaneça por um longo tempo de residência no meio, o que facilita o processo de oxidação dos compostos orgânicos. Contudo, pode ocorrer situações em que o tratamento deixará de degradar as substâncias de interesse e ou ainda transformando-as em outras mais tóxicas (Freire et al., 2000).

Dentre outros aspectos relevantes citamos o tempo de residência que é demasiadamente longo, para que sejam atingidas as metas de redução, dentro dos padrões exigidos pelas agências ambientais e a formação de elevada quantidade de lodo (biomassa).

Os efluentes das duas indústrias consideradas neste estudo são tratados num mesmo sistema de lodo ativado convencional, onde parte do lodo é recirculado e outra parte é destinada em sistema público de esgotos.

O ideal seria efetuar a desidratação do lodo, reduzindo o volume e os custos de transporte e destinação do mesmo.

5.4.1 Caracterização dos Efluentes das Indústrias Estudadas

⊙ Indústria IA

Na Tabela 26 mostra um compilado com o panorama geral das características da Indústria IA, ao longo dos 10 anos de estudo (1998- 2008).

Tabela 26 – Faixas de valores, médias e medianas dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos obtidos ao longo do período do estudo de 10 anos nas indústrias (IA e IB)

	Indústria IA e IB				
	Parâmetros	Faixa	Mediana	Média	Legislação
Inorgânicos (mg L⁻¹)	Arsênio total	< 0,02 - 0,03	0,01	0,02	0,50
	Bário total	< 0,1 - 3,08	0,05	0,27	5
	Boro total	< 1,28 - 3,12	2,56	2,32	5
	Cádmio total	< 0,005 - 0,17	0,02	0,04	0,20
	Chumbo total	< 0,05 - 0,82	0,25	0,29	0,50
	Cianeto total	< 0,06	0,03	0,04	1
	Cloretos	< 27500 - 30839	29170	29170	
	Cobre total	< 0,01 - 0,52	0,03	0,09	1
	Cromo hexavalente	< 0,003 - 0,051	0,02	0,02	0,10
	Cromo total	< 0,01	0,05	0,08	5
	Fluoreto total	< 0,11 - 1,68	0,72	1,14	10
	Manganês total	< 0,002 - 0,16	0,01	0,03	1
	Mercurio total	< 0,001 - 0,11	0,00	0,01	0,01
	Níquel total	< 0,1 - 1,89	0,05	0,28	2
	Nitrogênio Amoniacal	< 0,06 - 69,2	2,10	9,03	20
	Sulfeto total	< 0,1 - 6,69	1,52	2,06	1
	Zinco total	< 0,03 - 0,42	0,10	0,14	5
Orgânicos (mg L⁻¹)	BETX	< 0,0025 - 0,011	0,01	0,01	
	Solventes Halogenados	< 0,0025 - 0,0107	0,01	0,01	1
	Fenóis	< 0,07 - 9,4	0,21	1,00	0,50
	Óleos e graxas	< 2 - 257	5	19,51	20
	DQOafuente	< 4940 - 39400	24550	22802	
	DBOafuente	< 1670 - 33200	7950	8988	
	DQOefluente	< 985 - 21517	2060	3464	
DBOefluente	< 2 - 1980	316	599		
Ecotoxicidade Aguda - <i>V. fischeri</i>					
	UT (CE ₅₀ , 15 min)	1 - 26,2	4,00	5,90	
	UT (CE ₂₀ , 15 min)	1 - 87	7,70	16,10	

As concentrações médias calculadas para os parâmetros Sulfeto e Fenóis resultaram em valores superiores aos limites estabelecidos pela legislação brasileira (Brasil, 2005; São Paulo, 1976 e suas alterações). A não conformidade ambiental em relação ao parâmetro Nitrogênio Amoniacal (Tabela 26) é um indicativo de problemas associados à equalização das vazões e à variação da carga orgânica, sendo provavelmente alimentados nutrientes em excesso. O monitoramento da matéria orgânica deve ser realizado, preferencialmente de forma contínua, que pode ser realizado pela

análise de TOC, cujos equipamentos se encontram disponível no mercado. De posse dessas concentrações e suas variações será possível efetuar os ajustes necessários para alimentação de nutrientes, a base de nitrogênio ao sistema de lodos ativados.

Apesar da não constatação comumente de COV no efluente tratado em sistemas de lodos ativados, (Sapia e Morita, 2003) ressaltam que podem ocorrer perdas significativas de substratos tóxicos por volatilização, acarretando poluição atmosférica. Freire et al. (2000) comentam que pesquisadores têm desenvolvido sistemas de biorreatores que operam com membranas e são recomendados para tratamento de efluentes com elevados teores de sólidos dissolvidos. Outra forma de minimizar as contribuições elevadas de COV nos sistemas de lodos ativados é a prévia separação física da fração oleosa em sistemas fechados (Zambon et al., 2003). Onde a fração oleosa pode ser recuperada ou tratada por outras tecnologias de tratamento como incineração ou coprocessamento ou até mesmo recuperação dessas substâncias.

A Figura 38 mostra as oscilações dos resultados de DBO_5 indicando a instabilidade da qualidade do tratamento. Nesse sistema observa-se também a deficiência da equalização e a necessidade em tempo real dessas cargas, que nortearão os ajustes necessários de alimentação de oxigênio e nutrientes no sistema de lodos ativados.

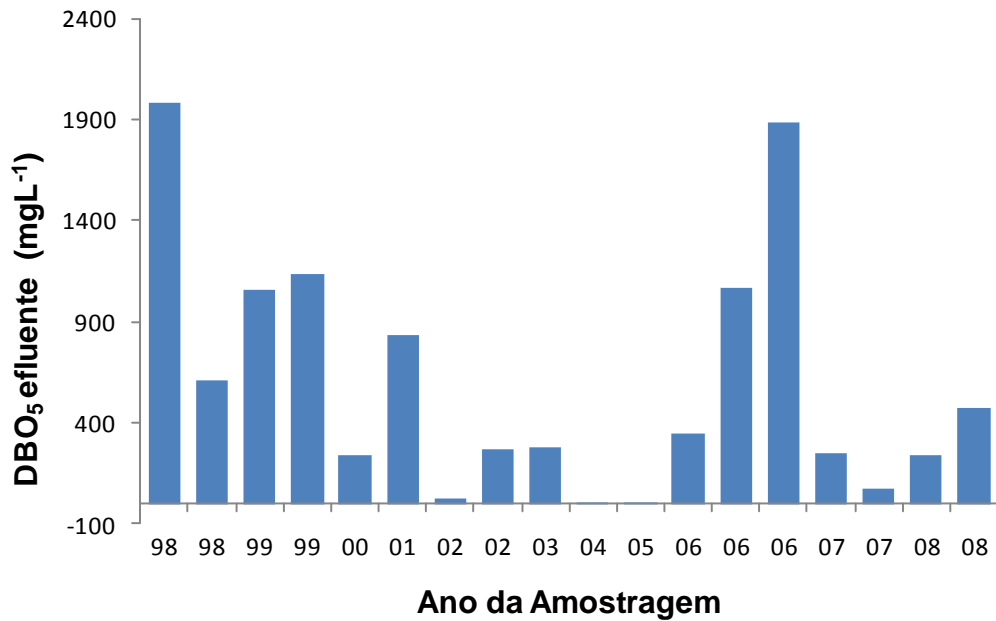


Figura 38 – Resultados de DBO₅ dos efluentes tratados da indústria IA e IB, num mesmo sistema ao longo de 10 anos de estudo

Os índices de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) calculados a partir dos dados pareados resultaram que mais de 90% tanto os efluentes brutos quanto os tratados apresentaram valores menores a 0,5, indicando presença de substâncias recalcitrantes nos mesmos.

Os resultados da ecotoxicidade com a bactéria *V. fischeri* (Figura 39) também variaram significativamente. Os valores médios das unidades tóxicas (UT) foram 5,9 nas condições (CE₅₀, 15 min) e 16,1 (CE₂₀, 15min). Fica evidente a necessidade de identificar a origem dos contaminantes dos afluentes, antes que cheguem ao sistema de lodos ativados.

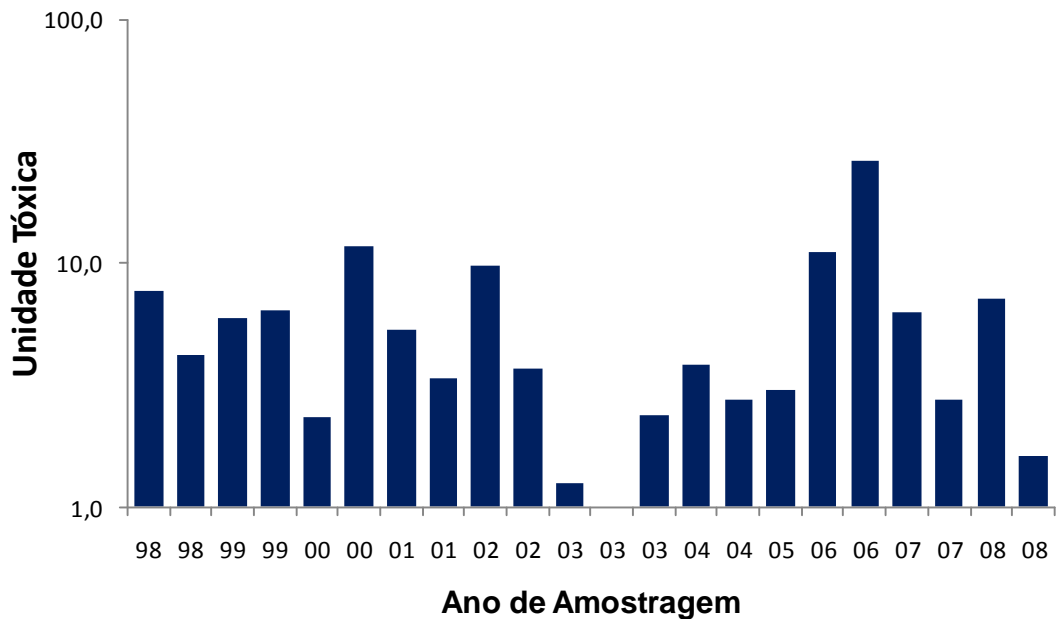


Figura 39 – Evolução da ecotoxicidade aguda (CE50, 15 min) dos efluentes tratados da Indústria IA e IB num mesmo sistema, ao longo de 10 anos de estudo

Dos resultados (Tabela 26) observa-se também que houve redução nas desconformidades dos parâmetros Sulfeto e Nitrogênio Amoniacal nos efluentes (Indústria IA e IB) frente à legislação ambiental (Brasil, 2005), provavelmente esses contaminantes não são os responsáveis pela ecotoxicidade dos efluentes tratados das citadas indústrias. Da mesma forma, a ecotoxicidade também não pode ser associada à presença de salinidade nos efluentes tratados, uma vez que duas análises de Cloretos resultaram em (27500 a 30839) $\text{mg Cl}^{-1} \text{L}^{-1}$ nos efluentes tratados, portanto, não supera a concentração de 3%, que foi a salinidade avaliada no estuário, próximo a indústria e a ecotoxicidade aguda não indicou resultado positivo

frente à bactéria *V. fischeri*. Nesse caso seria necessária a realização de testes de fracionamento para identificar os compostos responsáveis pela ecotoxicidade do efluente. Quando da identificação poderão ser estudadas as medidas preventivas adequadas, seja a segregação, ou seja, a substituição da matéria prima, reagente, alteração no processo, ou até definir um pré-tratamento ou terciário condizente.

5.4.2 Cálculo da Carga Poluidora e Eficiência de Tratamento

Na Tabela 27 constam os cálculos da carga poluidora de DBO₅ e DQO dos efluentes brutos e tratados, os quais foram baseados na metodologia proposta pela NBR 13402 da ABNT (ABNT,1995). Foram adotadas concentrações médias obtidas relativas ao período de 1998 a 2008. As cargas poluidoras calculadas foram focadas na matéria orgânica, Fenóis e ecotoxicidade aguda. A eficiência (DBO₅) calculada a partir de concentrações médias e também foi considerada a água utilizada para reduzir a elevada salinidade originada dos efluentes do processo industrial. A partir de 2007 foi possível calcular a eficiência considerando essa vazão de acondicionamento do afluente mediante a recepção das afluentes em tanque, permitindo a coleta de amostra nesse tanque e, de certa forma auxiliou na equalização dos mesmos. Os resultados de eficiência obtidos por campanhas pontuais atingiram na maioria a eficiência de redução em termos de DBO₅.

Tabela 27 – Cálculo das cargas poluidoras dos efluentes das indústrias em termos de DBO₅, DQO, Fenóis e Unidade Tóxica (CE₂₀ e CE₅₀)

Indústria IA								
Vazão afluente (m ³ /dia)	144							
vazão efluente (m ³ /dia)	600							
Vazão condicionamento (m ³ /dia)	300							
Poluente	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Carga poluidora (kg/dia)		
						Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	22802	18,0	10999	2,1008	0,001	3099	3468	3284
DBO _{efluente bruto}	8988	16,0	7201	2,1315	0,001	1156	1432	1294
DQO _{efluente tratado}	3464	17,0	4856	2,1199	0,001	1715	2442	2079
DBO _{efluente tratado}	599	18,0	611	2,1008	0,001	317	402	360
Fenóis	0,995	19	2,3	2,1009	0,001	0,4	0,7	0,6
Carga tóxica (UT.m³/dia)								
Unidade tóxica (CE _{50, 15 min})	5,9	22,0	5,5	2,0796	1	3228	3852	3540
Unidade tóxica (CE _{20, 15 min})	16,1	17	20,3	2,1199	1	8141	11179	9660

⊙ Indústria IB

A Indústria (IB) descontinuou o tratamento de seus efluentes em 2003. O tratamento era constituído por processo físico (Separador API), seguido de colunas de adsorvedores. A DBO₅ nas campanhas realizadas apresentou valores menores que 60 mg O₂ L⁻¹ (padrão de emissão) (São Paulo,1976), independentemente da eficiência de remoção da carga orgânica para verificar a sua conformidade ambiental. Já em relação à UT (CE₅₀, 15 min) o valor médio foi de 2,4 e quanto ao fator de toxicidade (FT) verifica-se que somente dois valores das sete campanhas realizadas apresentaram valor superior a 2 (4,9 e 19,5). Em função do elevado custo de operação e de manutenção das colunas de carvão ativada houve a decisão pela empresa de somente efetuar o pré-tratamento (separador API) e depois direcioná-los ao sistema de lodos ativados na Indústria IA.

5.4.3 Tratamento Terciário: Ozonização – Efluentes Industriais

Os testes de ozonização foram realizados com os efluentes tratados no sistema de lodos ativados que recebe as águas residuárias das duas indústrias. O objetivo foi verificar se a ozonização poderia reduzir a ecotoxicidade aguda dos efluentes tratados no sistema biológico. Conforme Tabela 26, os valores de UT (unidade tóxica) de CE₂₀ no período do monitoramento (1998-2008) foram: mínimo=1, máximo= 26,2, médio= 5,9 e mediano= 4, enquanto o da amostra teste utilizada para ozonização foi de 2,2 (Tabela 28). Após a ozonização com apenas 10 mg O₃ L⁻¹ (teste 1) verificamos que não apresentou resultado positivo frente à bactéria *V. fischeri*. Já em relação à matéria orgânica houve redução de DBO₅ (21%), DQO (23%) e COT (8%) em relação à amostra inicial, considerando a média das concentrações desses parâmetros nas diferentes concentrações de ozônio e tempos aplicados.

Tabela 28 – Teste de ozonização nos efluentes das Indústrias – IA e IB

Parâmetros	Unidades	Amostra	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Vazão de O ₃	g h ⁻¹	ZERO	3	3	3	10
Tempo	min	ZERO	5	15	30	5
Volume	L	-	25	23	25	25
Concentração de O ₃	mg L ⁻¹	0	10	32,6	60	33,3
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	157	109	106	106	130
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	1780	1165	1140	1310	1410
COT	mg C L ⁻¹	702	612	623	583	642
<i>Vibrio fischeri</i> -CE ₂₀	%	45,8	N.T.	N.T.	N.T.	N.T.
UT-CE ₂₀	%	2,2	1	1	1	1
<i>Vibrio fischeri</i> (FT)		2,5	1	1	1	1

N.T.- Não tóxico; UT- Unidade tóxica; FT- Fator de Toxicidade

Os testes foram efetuadas em condições diferenciadas e no Teste 3 foi aplicada uma concentração de ozônio de 60 mg L^{-1} , num tempo de 30 min e o teste 4 com $33,3 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$, num tempo de exposição de 5 min. Nota-se que houve oscilações nos indicadores de teores de matéria orgânica (DBO_5 , DQO, COT), mas os testes 1 e 2 apresentaram redução maior de DQO em relação à amostra inicial. Salienta-se também que o efluente ora analisado possui características complexas, com elevada salinidade decorrente do processo industrial. As amostras desses efluentes são tamponadas com dificuldades de ajustes de pH necessários para preservação previstos nas metodologias analíticas.

Em face do valor da ecotoxicidade aguda (UT) ter apresentado um valor abaixo da média das últimas amostragens ao teste realizado (amostra), se recomenda repeti-los, de forma que condições com valores mais representativos possam ser submetidos ao processo de oxidação, de forma, a consolidar a tecnologia testada para efetiva redução da ecotoxicidade aguda desses efluentes tratados.

Cleder et al. (2010) realizaram testes de ozonização no afluente de uma indústria têxtil e, obtiveram os seguintes resultados para os parâmetros cor (67,5%; pH=9,1 e 40,6%; pH=3,0) e DQO (25,5%; pH=9,1 e 18,7%; pH=3,0), com vazão de $20 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$ (4h de ozonização e vazão de recirculação de $0,45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Observaram também que para valores de pH mais elevados houve aumento maior da eficiência do tratamento tanto para redução da cor como para o parâmetro DQO.

Almeida et al. (2004) consideram que os processos oxidativos são tecnologias recomendadas para o tratamento de efluentes, pré-tratamento de afluentes, remediação de águas subterrâneas, que contribuem para o desenvolvimento do controle da poluição ambiental. Segundo os autores, o processo de ozonização apresenta-se eficiente, principalmente, na descoloração, remoção de compostos recalcitrantes ou refratários e também aumenta a biodegradabilidade de diferentes tipos de efluentes. Todavia, salientam que a eficiência do processo de ozonização depende de diversos fatores, como pH (que determinará o oxidante predominante O_3 ou radical hidroxila), tipo de contaminante, complexidade da matriz, etc. Em alguns casos, o ozônio não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, ocorrendo baixas taxas de remoção de COT, mesmo utilizando-se outros processos oxidativos avançados (POA) associados ao ozônio. No entanto, acrescenta que é indiscutível a alteração na estrutura química dos compostos e em alguns casos se observa um aumento expressivo de biodegradabilidade.

Entretanto, as oportunidades de água de reúso devem ser prioritariamente focadas nas águas pluviais ou efluentes tratados com melhor qualidade, reduzindo assim custos de tratamento e de monitoramento.

5.5 Dados Comparativos de Carga Poluidora dos Terminais e Indústrias Estudadas

As fontes representadas nas Figuras 40 e 41 referem-se às fontes que tiveram descartes de efluentes tratados por um determinado período. Em relação à carga orgânica a indústria IA contribui com maior carga no corpo receptor. Já em termos de carga tóxica verifica-se que alguns terminais superam a indústria química, apesar das vazões menores dos terminais. Chapman (2007) enfatiza que não podemos subestimar uma pequena descarga de efluentes altamente tóxicos, pois podem ter um impacto ambiental muito maior do que uma descarga relativamente não-tóxica ou pouco tóxica.

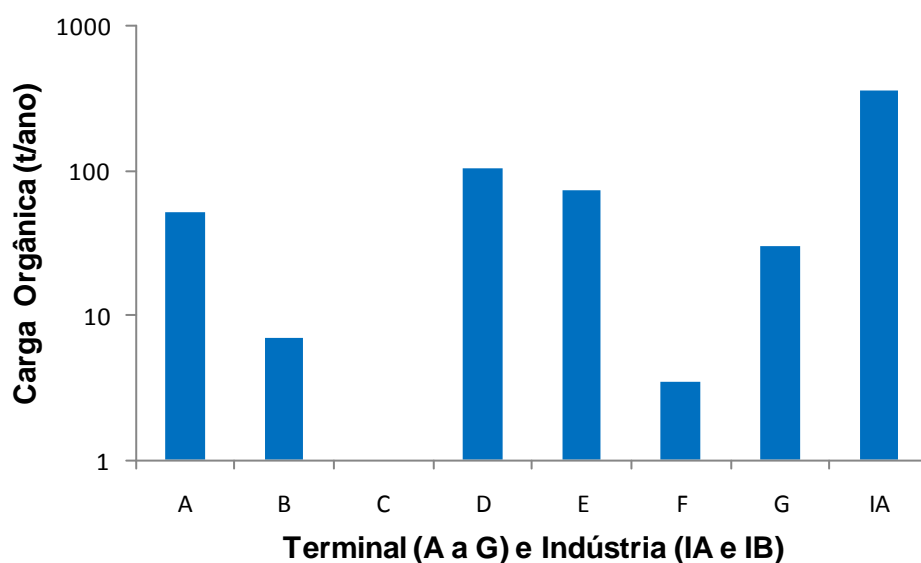


Figura 40 – Comparação da carga orgânica de terminais e indústrias em termos de DBO_5

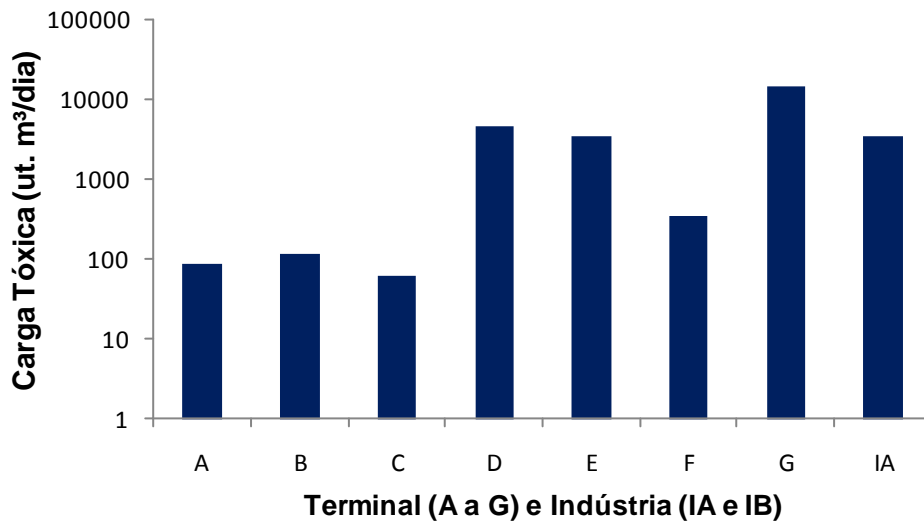


Figura 41 – Comparação de cargas tóxicas dos terminais e indústrias estudadas

Embora a carga poluidora de origem industrial seja significativamente menor do que de origem doméstica (CETESB, 2008a), os efluentes industriais são os que apresentam maior potencialidade de causar impacto ambiental. A toxicidade associada a tais efluentes está intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes que são de difícil biodegradabilidade pelos microorganismos presentes nos sistemas de tratamentos biológicos. O contínuo lançamento desses efluentes nos corpos receptores acaba se acumulando e podendo atingir concentrações superiores à dose letal para alguns organismos, como invertebrado e peixes, levando-os à morte. Além disso, os efeitos carcinogênicos e mutagênicos podem ser eventualmente observados em humanos como resultados da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

6 CONCLUSÕES

O estudo mostrou o quão foi difícil a tarefa de avaliar sistemas de tratamento e a qualidade do efluente final dos terminais químicos e indústrias químicas devido à complexidade e/ou à variabilidade dos efluentes. Com base nos resultados obtidos foi possível concluir que:

- 44% das amostras apresentaram índices de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) menores que 0,5, indicando potencial de presença de substâncias de difícil biodegradabilidade.
- Das 86 amostras do efluente final para *V. fischeri* analisadas, 45 apresentaram resultados tóxicos.
- Não foi observada correlação entre DQO e unidades tóxicas.
- A combinação de análises químicas e a abordagem ecotoxicológica com *V. fischeri* se mostrou necessária para uma avaliação mais abrangente dos efluentes gerados pelos terminais.
- A adoção das medidas de prevenção da poluição focadas na segregação dos efluentes e na redução da toxicidade dos efluentes gerou

efluentes menos tóxicos e, conseqüentemente com menor capacidade de causar impacto no corpo receptor.

➤ A realocação das bombas em áreas fora das bacias dos tanques reduziu a contaminação das águas pluviais contidas nas mesmas.

➤ O uso do teste com *V. fischeri* se mostrou um excelente instrumento para tomada de decisão sobre o destino das águas pluviais, segregando-as para as diferentes formas de reúso ou tratamento.

➤ A reutilização de água pluvial oriunda dos sistemas de contenção dos tanques nas instalações (sistemas de combate a incêndio, lavagem de tanques e linhas, testes hidrostáticos, sistemas de refrigeração, trocadores de calor) se mostrou ambientalmente e economicamente viável e as tecnologias emergentes como a ozonização, melhoram a qualidade dessas águas, podendo ser ampliadas as finalidades de uso.

➤ O tratamento de ozonização aplicado no efluente final das duas indústrias levou a produção de amostras não tóxicas para o teste com *V. fischeri*.

➤ A implementação de melhores tecnologias práticas disponíveis e melhores práticas operacionais e, a utilização de ferramentas de avaliação com respostas rápidas, como o teste de ecotoxicidade aguda com *Vibrio*

fischeri, possibilitam a tomada de decisão rápida para o controle e a prevenção da poluição, culminando na elaboração de proposta para melhorar a gestão ambiental das águas residuárias geradas nos terminais químicos, para o caso da Baixada Santista, num contexto de sustentabilidade ambiental e econômica.

7 RECOMENDAÇÕES E CONSIDERAÇÕES

Com base no estudo da atividade de armazenagem de produtos químicos e indústrias químicas tecemos as seguintes recomendações e considerações para melhoria da qualidade ambiental:

- Em relação ao controle da ecotoxicidade para efluentes com descartes em rios a questão está bem equacionada. Todavia, a regulamentação no que diz respeito aos descartes em sistemas estuarino, especialmente os já impactados, poderia estabelecer que efluentes de toda e qualquer fonte poluidora devam estar isentos de toxicidade aguda. A abordagem baseada nos estudos de dispersão dos efluentes na zona de mistura considera várias premissas e acaba sendo relativamente mais difícil de ser realizada. E, também por considerar que especialmente no caso do estuário de Santos que já tem a qualidade das águas e especialmente do sedimento comprometida por descartes progressivos. Para que os empreendedores possam se adequar pode ser definido no licenciamento metas de redução de toxicidade no âmbito preventivo, similarmente a abordagem utilizada pelo estado do Rio Grande do Sul.

- Estabelecimento de exigência para que todos os terminais efetuem o tratamento de seus efluentes *in site*, uma vez que ficou comprovado neste estudo, que mediante a segregação e a adoção de medidas de prevenção

para redução da concentração dos contaminantes presentes nos mesmos é possível inclusive produzir efluentes com características não tóxicas, pelo menos para o teste de ecotoxicidade utilizado (*V. fischeri*). A logística de enviar as águas residuárias à ETE em outros municípios, de longe não se constitui numa solução ambiental e econômica vantajosa. Tratamento em sistemas públicos de esgotos muitas vezes prevalece a diluição e não o tratamento.

- Regulamentação do reúso de água para finalidade industrial baseada em critérios mínimos como riscos sanitários ≤ 800 UFC/100 mL, e $\text{DBO}_5 < 30 \text{ mg L}^{-1}$ e ausência de toxicidade utilizando *V. fischeri* como organismo teste com inibição de luminescência $\leq 20\%$.
- Implementação do monitoramento das águas pluviais de terminais e indústrias químicas com indicadores de qualidade com respostas rápidas e a utilização de equipamentos portáteis, tais como: COT; pH e avaliação da ecotoxicidade aguda com *V. fischeri*, proporcionando maior agilidade na tomada de decisão sobre o destino da água.
- Manutenção de poços de monitoramento das águas subterrâneas após a consolidação dos processos de remediação, objetivando verificar se as medidas preventivas e mitigadoras adotadas para proteção do aquífero são eficazes.

- Implantação de estação de qualidade do ar para medições de ozônio objetivando avaliar as medidas implantadas para redução das concentrações de COV e NOx.

- Acreditamos que este estudo dissemine informação e conhecimento para o enfrentamento dos problemas, possibilitando implementação de melhorias contínuas para o desenvolvimento ambiental e econômico do setor e, sobretudo melhorando a logística e gestão ambiental dos terminais marítimos.

8 ANEXOS

Anexo A – Planilhas para efetuar o balanço hídrico

Captação Total de Água Tratada para Consumo Humano

Fonte	F1		Fn	
Origem	Rede de abastecimento		Caminhão-Pipa	
Fornecedor				
Tipo de medidor	Hidrômetro		Capacidade	
Data da leitura (dd/mm/aa)	Leitura do medidor (m ³)	Uso Mensal (m ³)	Leitura do medidor (m ³)	Uso Mensal (m ³)
Total (mês)				

Geração Total de Efluentes brutos e de Águas Pluviais

Contaminadas com Identificação das Fontes de Geração

Fonte	F1		Fn	
Identificação	Saída do STAR		Saída para terceiro	
Origem	Lavagem de tanques e equipamentos		Drenagem de tanque	
Destino	Estuário		Tipo de tratamento	
Tipo de medidor	Hidrômetro		Capacidade	
Data da leitura (dd/mm/aa)	Leitura do medidor (m ³)	Lançamento Mensal (m ³)	Leitura do medidor (m ³)	Geração Mensal (m ³)
Total (mês)				

Efluente Tratado e Descartado ou Enviado para Terceiros

Fonte	F 1		F n	
Identificação	Entrada do STAR		Entrada do STAR	
Origem	Lavagem de tanques e equipamentos		Efluente do absorvedor	
Destino	Tanque de recepção		Tanque de recepção	
Tipo de medidor	Hidrômetro		Hidrômetro	
Data da leitura (dd/mm/aa)	Leitura do medidor (m³)	Geração Mensal (m³)	Leitura do medidor (m³)	Geração Mensal (m³)
Total (mês)				

Anexo B – Cálculo das cargas poluidoras dos Terminais A, B, C, D, E, F e G

Terminal A								
Vazão média (m ³ /dia)		40						
Poluente (mgL ⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Carga poluidora (Kg/dia)		
						Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	14536	13,0	17511	2,1788	0,001	464	699	581
DBO _{efluente bruto}	7256	12,0	8245	2,201	0,001	230	351	290
DQO _{efluente tratado}	1591	15,0	3354	2,1448	0,001	44	83	64
DBO _{efluente tratado}	1274	15,0	2882	2,1448	0,001	34	67	51
Eficiência -DBO ₅ (%)								82
Eficiência -DQO (%)								89
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	2,1	15,0	1,6	2,1448	1	75	94	85

UT- Unidade Tóxica

Terminal B								
Vazão média (m ³ /dia)		40						
Poluente (mgL ⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Carga poluidora (kg/dia)		
						Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	10633	18	10252	2,1008	0,001	377	473	425
DBO _{efluente bruto}	5437	17	6125	2,1199	0,001	187	248	217
DQO _{efluente tratado}	400	18	858	2,1008	0,001	12	20	16
DBO _{efluente tratado}	173	18	391	2,1008	0,001	5	9	7
Eficiência -DBO (%)								96,8
Eficiência -DQO (%)								96,2
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	2,91	18	4,20	2,201	1	96	137	116

UT - Unidade Tóxica

Terminal C								
vazão média (m³/dia)		60						
Carga poluidora (kg/dia)								
Poluente (mgL ⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	-	-						
DBO _{efluente bruto}	-	-						
DQO _{efluente tratado}	48	11	29	2,2281	0,001	3	3	3
DBO _{efluente tratado}	9	10	7	2,2622	0,001	0,5	0,6	0,5
Eficiência -DBO (%)								-
Eficiência -DQO (%)								-
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	1,04	10	0,08	2,2622	1	61	63	62

UT- Unidade Tóxica

Terminal D								
Vazão média (m³/dia)		40						
Carga poluidora (kg/dia)								
Poluente (mg L ⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	57109	11	52596	2,2228	0,001	1859	2709	2284
DBO _{efluente bruto}	37457	10	42762	2,2622	0,001	1111	1885	1498
DQO _{efluente tratado}	3003	12	4543	2,201	0,001	87	153	120
DBO _{efluente tratado}	2596	9	4313	2,2622	0,001	60	147	104
Eficiência -DBO(%)								93,1
Eficiência -DQO(%)								94,7
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	117,39	13	217,70	2,1788	1	3236	6155	4696

UT- Unidade Tóxica

Terminal E								
Vazão média (m³/dia)	60							
Carga poluidora (kg/dia)								
Poluente (mgL⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	61270	10	40518	2,2622	0,001	3126	4226	3676
DBO _{efluente bruto}	35991	9	22866	2,306	0,001	1808	2511	2159
DQO _{efluente tratado}	1792	13	3731	2,1788	0,001	70	145	108
DBO _{efluente tratado}	1219	12	2493	2,201	0,001	46	101	73
Eficiência -DBO (%)								96,6
Eficiência -DQO (%)								97,1
Carga tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	58,77	12	112,84	2,201	1	2284	4768	3526

UT -Unidade tóxica

Terminal F								
Vazão média (m³/dia)	60							
Carga poluidora (kg/dia)								
Poluente (mgL⁻¹)	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	19100	4	5892	3,1825	0,001	865	1427	1146
DBO _{efluente bruto}	13358	4	7007	3,1825	0,001	467	1136	801
DQO _{efluente tratado}	366	5	639	2,7764	0,001	0,7	43	22
DBO _{efluente tratado}	156	5	320	2,7764	0,001		20	3,5
Eficiência -DBO (%)								99,6
Eficiência -DQO (%)								98,1
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	5,65	6	9,20	2,5706	1	102	575	339

UT- Unidade tóxica

Terminal G								
Vazão média (m³/dia)		35						
Carga poluidora (kg/ dia)								
Poluente	Concentração média	Nº amostras	Desvio Padrão (Sc)	t fator(*)	correção unidades	Mínima (Pmin)	Máxima (Pmax)	Média (Pmed)
DQO _{efluente bruto}	64079	11	157856	2,2281	0,001	1124	3362	2243
DBO _{efluente bruto}	10389	9	14097	2,306	0,001	237	490	364
DQO _{efluente tratado}	1776	11	1574	2,2281	0,001	51	73	62
DBO _{efluente tratado}	870	11	918	2,2281	0,001	24	37	30
Eficiência -DBO (%)								91,6
Eficiência -DQO (%)								97,2
Carga Tóxica (UT.m³/dia)								
UT (CE ₅₀ , 15 min)	422	11	704	2,2281	1	9762	19748	14755

UT - Unidade tóxica

Anexo C - Cálculo da Intensidade de Chuva e equações de chuva

➤ **Equação do Método Racional do Engº Otto Pfafstetter (Pfafstetter, 1982)**

$$h_{t,T} = T^{\alpha+(\beta/T\gamma)} [a.t + b. \log (1+ c.t)]$$

onde:

h_{t,T}: altura da precipitação no tempo *t* e período de retorno *T*, em mm;

T: tempo de recorrência em anos ou período de retorno;

t: duração da precipitação em horas;

α: coeficiente que depende da duração da precipitação;

β: coeficiente que varia com o posto considerado e a duração da precipitação;

γ: coeficiente que assume o valor 0,25, para todo o Brasil;

a, b, c: coeficientes constantes para cada posto pluviográfico.

Duração	5 min	15 min	30 min	1 h	2h	4h	8h	14h	24h
α	0,108	0,122	0,138	0,156	0,166	0,174	0,176	0,174	0,17

Município	Posto	T	t	α	β	γ	a	b	c	h _{t,T} (mm)	i (mm/min)
		anos	horas								15 min
Santos	Santos 83782/INMET	25	0,25	0,122	0,120	0,25	0,7	44	10	42,4	2,83

➤ **Equações do tipo “In In” (Mero e Magni (1982))**

$$i_{t,T} = A (t + B)^C + D (t + E)^F \cdot [G + H \cdot \ln \ln [T / (T - 1)]]$$

$i_{t,T}$: intensidade da chuva (mm/min),

$t=15$ min; período de retorno $T= 25$ anos; A, B, C, D, E, F, G, M, P, Q: parâmetros que variam com o posto e a duração da chuva, constantes na tabela apresentada a seguir e os valores obtidos constam na planilha abaixo:

Município	t (min)	T (anos)	A	B	C	D	E	F	G	H	i (mm/min)
Cubatão	15	25	25,103	20	-0,7522	6,4266	20	-0,705	-0,4772	-0,901	2,99
São Vicente	15	25	20,02	10	-0,7961	11,4493	10	-0,922	-0,4778	-0,905	2,96
Santos	15	25	18,85		-0,76	20	-0,76	-3,315	-0,4501	-0,78	2,41

➤ **Equação do Método da Krigagem (Mello et al.,2003)**

$$I = \frac{KTRa}{(td+B)c}$$

Onde:

I: intensidade da chuva (mm/h);

TR: tempo de recorrência da chuva mais intensa = 25 anos

td: tempo de duração da chuva = 15 minutos;

K, a, B e C: parâmetros de ajuste, adimensional, definidos para cada região em medições de estações meteorológicas conforme constante na planilha abaixo:

Município	anos	minutos	k	a	b	c	$i_{15,25}$ (mm/h)	$i_{15,25}$ (mm/min)
Cubatão	25	15	695,200	0,126	8,73	0,607	152,56	2,54
Guarujá	25	15	1349,300	0,155	23,95	0,757	138,92	2,32

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Associação Brasileira de Indústria Química. Atuação Responsável. [citado em 25 nov 07]. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=atu>.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR. 9800- Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11.174 - Armazenamento de Resíduos: Classe IIA - Não Inertes e IIB - Inertes (Antiga NB-1264). Rio de Janeiro: ABNT, 1990.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12.235 - Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos- Classe I (antiga NB-1183). Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13402. Caracterização de cargas poluidoras em efluentes líquidos industriais e domésticos. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14001 - Sistema de gestão ambiental: especificação e diretrizes para uso. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7501. Armazenagem de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 1: Armazenagem em tanques estacionários. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Classificação de Resíduos. Rio de Janeiro: 2004.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Normas NBR ISO/IEC 17025. Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15411-3 - Ecotoxicologia aquática - Ensaio de bactéria luminescente - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ABTL. Associação Brasileira de Terminais de Líquidos. [citado em 17 fev 10]. Disponível em www.abtl.com.br.

Almeida E. Assalin M.R. Rosa M.A., Durán N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quím. Nova*,

2004; 27 (5): 818-824.

Alvarenga P., Palma P., Gonçalves A.P., Fernandes R.M., Cunha-Queda A.C., Duarte E., Vallini G. Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land. *Environ Int*, 2007; 33: 505–513.

ANTAQ. Agência Nacional de Transportes Aquaviários. Avaliação da Gestão Ambiental no Porto de Santos a Cargo da CODESP. Relatório de Gestão Ambiental, 2006. [citado em 20 mai 10]. Disponível em <http://www.antaq.gov.br/Portal/GestaoAmbiental/Pdf/Relatorios/RelatorioCompletoSantos.pdf>.

ANZECC and ARMCANZ. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Canberra, Australian Capital Territory, 2000.

APHA-AWWA-WEF. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21th ed., Washington, DC, 2005.

Aragão M.A., Araújo R.P.A. Princípios e Aplicações: Métodos de Ensaios de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: Zagatto A.P., Bertoletti E. Ecotoxicologia Aquática. São Carlos: RIMA, 2006. p 117-147.

Araújo C.V.M., Nascimento R.B., Oliveira C.A., Strotmann U.J., Silva E.M. The use of Microtox® to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camaçari (BA, Brazil), *Chemosphere*, 2005; 58:1277–1281.

Araújo R.A., Botta-Paschoal C.M.R., Silvério P.F., Almeida F.V., Rodrigues P.F., Umbuzeiro G.A., Jardim W.F. and Mozeto A.A. Application of toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in southeastern Brazil. *Environ Toxicol Chem* (SETAC), 2006; 25:581-588.

Assalin M. R; N. Duran. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Revista Analytica*, 2007; 26:76-86.

Barbour, M.T., W.F. Swietlik, S.K. Jackson, D.L. Courtemanch, S. P. Davies, e C.O. Yoder. Measuring the attainment of biological integrity in the USA: a critical element of ecological integrity. *Hydrobiologia*, 2000; 422/423:453-464.

Bassoi, L.J., Nieto, R, Tremaroli, D. Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo: CETESB, 1990, 7p.

Bertoletti, E. Tratabilidade e toxicidade de efluentes industriais. *Eng.*

Sanitária, 1989; 28 (1): 38-41.

Braile, P.M. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. 2ed, São Paulo: CETESB, 1993, 764p.

Brasil. 2005. Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005. Legislação Federal. Diário Oficial da União, Brasília. 2005, 18 mar.

Brasil. 2008. Resolução CONAMA nº 397 de 03/04/2008. Legislação Federal. Diário Oficial da União, Brasília. 2008, 07 abr.

Bulich. A.A. Use of luminescent bacteria for determining toxicity in aquatic environment. In: Marking L.L., Kimerle R.A. (eds). *Aquat Toxicol*. ASTM STP 667. Philadelphia: Amer Soc Test Mat, 1979. p.97.

Bulich. AA. A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Proc Biochem*, 1982; 17:45-47.

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. Developing Biocriteria as a Water Quality Assessment Tool in Canada. 2006. [cited Apr 2009]. Available from: http://www.ccme.ca/assets/pdf/biocriteria_report_e_web_1.0.pdf.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ensaio biológicos com organismos aquáticos e sua aplicação. São Paulo: CETESB, 1990. 50p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Sistema Estuarino de Santos e de São Vicente: Relatório Técnico. São Paulo: CETESB, 2001. 141p.

Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp>.

CETESB. Relatório de Qualidade da Água do Estado de São Paulo: séries de relatório. 2008a. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo. Séries de relatórios. 2008b. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Manual de Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2009a. 20p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório Técnico:

Verificação da aplicabilidade do teste de *V. fischeri* como análise de campo, utilizando luminômetro portátil. São Paulo: CETESB, 2009b. 15p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Reúso da Água. [citado em 30 out 09]. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta_reuso.asp>. 2009c

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo Prevenção a Poluição. [citado em 10 jan 2010]. 2010a Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/casos.asp

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Licenciamento Ambiental. [citado em 20 jan 10]. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Licencaimento_Ambiental.asp>, 2010b.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Áreas contaminadas. [citado em 20 fev 10]. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp>. 2010c.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Programa de Gerenciamento de Riscos. [citado em 20 fev 10]. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/emergencia.asp>>. 2010d.

Chapman P.M. Determining when contamination is pollution-weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environ Int*, 2007; 33: 492–501.

Chapman P.M. Whole effluent toxicity testing-usefulness, level of protection, and risk assessment. *Environ Toxicol Chem*, 2000; 19 (1): 3–13.

Chasin, A.M., Pedrozo, M.F.M. O estudo da Toxicologia. IN: Azevedo, F.A.; Chasin, A.A. As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia São Carlos: RIMA, 2003. p.1-25.

Cleder A., Somensia, E. Simionatto, L. Sávio L. Bertoli, Alberto Wisniewski Jr., Radetski C.M. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *J Hazard Mater*, 2010; 175: 235–240.

CODESP. Companhia Docas do Estado de São Paulo. Autoridade Portuária de Santos. Relatório Anual de 2008. [citado em 20 ago 09]. Disponível em : <http://www.portodesantos.com.br/relatorio/Relatorio2008.pdf>.

Costa Neto, P.L.O. 2002. Estatística. São Paulo: Edgard Blücher, 266 p.

Dalzell D.J.B., Alte S., Aspichueta E., De La Sota A., Etxebarria E., Gutierrez J.M., Hoffmann C.C., Sales D., Obst U., Christofi N. A comparison of five

rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere*, 2002; 47(5):535–545.

Daniel M., Sharpe A., Driver, Knigh, A. W., Keenan P.O., Walmsley Robinson R.M., Zhang T., Rawson D. Results of a technology demonstration project to compare rapid aquatic toxicity screening tests in the analysis of industrial effluents. *J Environ Monit*, 2004; 6: 855–865.

Delatorre Junior I.; Morita D.M. Avaliação da eficácia dos critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários em São Paulo. *Eng Sanit Ambien*, 2007; 12(1): 62-70.

Delatorre, J.I. Avaliação da eficácia dos critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários. [Dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2005.

Dezotti M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental: de afluentes líquidos. Rio de Janeiro: Editora E-Papers Serv. Editoriais Ltda., 2008. p.359.

ECETOC - European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. Whole Effluent Assessment, Technical Report nº: 94, Brussels, Belgium. 2004.

Eckenfelder W.W. Toxicity reduction and pollutant removal for industries wastewaters. *Wat Sew Effl*, 1989; 9 (2): 13-19.

EUREAU. European Union of National Associations of Water Suppliers and Waste Water Services. Why is water reuse so important to the European Union. [citado em 04 dez 09]. Disponível em: <http://www.eureau.org/page.php?id=6>.

Fernícola N.A.G.G., Bohrer-Morel M.B., Bairy A.C.D. Ecotoxicologia. IN: Azevedo, F.A.; Chasin, A.A. As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia. São Carlos: RIMA, 2003, p.221-243.

Ferraresi, G.N. Avaliação da Toxicidade de Efluente de Indústria de Borracha ao Sistema de Lodos Ativado pelo Método “Refractory Toxicity Assessment” – RTA Modificado. [Dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2001.

Freire, R.S., Pelegrini R., Kubota, L.T., Durán, N. e Peralta-Zamora, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, 2000; 23 (4): 504-511.

Goldstein, EG. Testes de toxicidade de efluentes industriais. São Paulo:

Revista Ambiente, 1998; 2 (1): 33-38.

Günter, W.M.R. Áreas Contaminadas no Contexto da Gestão Urbana. São Paulo: *São Paulo em Perspectiva*, 2006, 20 (2), p. 105- 117.

Guerra, R. Ecotoxicological and Chemical Evaluation of Phenolic Compounds in Industrial Effluents. *Chemosphere*, 2001; 44: 1737-1747.

Hespanhol, I. Potencial de reúso de água no Brasil. In: Mancuso, P. C. S., Santos, H. F. Reúso de água. 1ª Ed. Barueri: Manole, 2003.

IMO. International Maritime Organization. [citado em 20 mai 10]. Disponível em <http://www.imo.org/home.html>. 2010.

IPPC. Integrated Pollution Prevention and Control. Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal (OJ L 24 of 29.1.2008). 2008, p 8–29.

ISO. International Organization for Standardization nº 11348-3. Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) - Part 3: Method using freeze-dried bacteria. 2007.

Jennings V.L.K., Rayner-Brandes M.H, Bird, D.J. Assessing Chemical Toxicity with the Bioluminescent Photobacterium (*Vibrio fischeri*): A Comparison of three Commercial Systems. *Water Res*, 2001; 35: 3448-3456.

Katsoyiannis A., Constantini S. Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece. *J Hazard Mater*, 2007; 141(3):614-21.

, K. D., Levin, S.A. Limitations of laboratory bioassays: The need for ecosystem – level testing. *Bioscience*, 1985; 35 (1):65-171.

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

Kummrow F, Magalhães D, Franco A, Umbuzeiro GA Blue rayon e teste Salmonella/microsoma na avaliação da qualidade de águas costeiras. São Paulo: *Rev Saude Pública*, 2006; 40 (5).

Magni N.L.G. e Mero F. Relatório Técnico: Precipitações intensas no Estado de São Paulo: apresentação prática das relações precipitação x duração x tempo de retorno obtidas para 11 cidades. São Paulo: DAEE/CTH, 1982. p187.

Mancuso, P. C.S. e Santos, H. F. Reúso de água. São Paulo: Editora Malone

Ltda., 2003. 576p.

Mantis I., Voutsas D., Samara C. Assessment of the Environmental Hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. Grécia: *Ecotoxicol Environ. Saf*, Ed. 3, 2005, 62: 397-407.

MARPOL. Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios. MARPOL (73-78). [citado em 20 mai 10]. http://www.enautica.pt/publico/professores/baptista/NT_II/Marpol_73_78_Anexos_I_V.pdf

Martinez F.J.; Magni N.L.G. Equações de Chuvas Intensas do Estado de São Paulo. Convênio Departamento de Águas e Energia Elétrica e Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999. [citado em 17 dez 08]. Disponível em <http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/basecon/ecisp/PlugDAEE.pdf>.

Mello, C.R. de; Lima, J.M.; Silva, A.M.; Mello, J.M.; Oliveira, M.S. Krigagem e inverso do quadrado da distância para interpolação dos parâmetros da equação de chuvas intensas. *Rev.Bras. Ciênc. Solo*, 2003; 27 (5): 925-933.

Mendonça E., Picado A., Paixão S.M., Silva L., Cunha M.A., Leitão S., Moura I., Cortez C, Brito F. Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater treatment plants: Case study in Portugal. *J Hazard Mater*, 2009; 163: 665–670.

Metcalf, L. e Eddy, H.P. Wastewater engineering treatment in reuse. 4.ed. McGraw Hill: Boston, 2003, 1819 p.

Monitor. Controlling toxicity: An integrated strategy. *Journal WPCF*, 1986; 58 (1): 6-17.

Morelli, E.B. Reúso de Água de Lavagem de Veículos. [Dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2005.

Moura J.F.; Cardoso M.; Peixoto Belo M.S.S.; Hacon S.; Siciliano. S. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. *Rev. Ciência e Saúde Coletiva*, 2008; 1144.

Munkittrick KR, Power EA., Sergy GA. The relative sensitivity of microtox, daphnid, rainbow trout, and fathead minnow acute lethality tests. *Toxic Assess* 1991; 6: 35-62.

Nieto, R. Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais. São Paulo: *Rev. Saneamento Ambiental*, 2001; 74: 30-40.

Paraná. IAP. Instituto Ambiental do Paraná. Procedimento técnico para avaliação de toxicidade. Curitiba: IAP, 1997, p.101.

Pawlowsky, U. Tratabilidade de Efluentes de Fabricação de Herbicidas. Tese para Concurso Público de Professores Titular do Controle de Poluição Hídrica Industrial – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1994, 318p.

Pelosi S., Massimo F. Avaliação das condições ambientais da Lagoa de Varano, no Sul da Itália. São Paulo: *Quím. Nova*, 2003; 26(6), 189p.

Pfafstetter, O. Chuvas intensas no Brasil: relações entre precipitação, duração e frequência de chuvas, registradas com pluviógrafos, em 98 postos meteorológicos. 2a. Ed. Rio de Janeiro: DNOS, 1982. p426.

Pietrapiana D., Modena M., Guidtti P., Vacchi M. Evaluating the genotoxic damage and hepatic tissue alterations in demersal fish species: a case study in the Ligurian Sea (NW – Mediterranean). *Marine Pollut Bull*, 2002; 44: 238-243.

Poffo, I.R.F. Gerenciamento de Riscos Socioambientais no Complexo Portuário De Santos na Ótica Ecosistêmica. [Tese]. São Paulo: Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental da Universidade de São Paulo; 2007.

Power, E.A., and Boumphrey, R.S. International Trends in Bioassay Use for Effluent Management. Netherlands: *Ecotoxicology*, 2004; 13: 377–398.

Rand, G.M. e Petrocelli, S.R. Introduction. In: Rand, G.M. e Petrocelli, S.R. Eds. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. 1985, p. 662.

Rand, G.M., Wells, PG, Mccarty LS. Introduction to Aquatic Toxicology. Chapter 1 – In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*. 2nd ed. Rand G.M. ed. Washington, D.C.: Taylor e Francis, 1995. p.1125.

REACH. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council. 2006.

Rio de Janeiro. Norma Técnica 213.R-4. Deliberação CECA nº 1948. Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente. Critérios e padrões de toxicidade para efluentes industriais. Diário Oficial, Rio de Janeiro, 1990, out 18.

Rio Grande do Sul. Resolução CONSEMA Nº 129/2006 de 24 de novembro de 2006. FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Limites Máximos de Toxicidade Aguda de Efluentes Líquidos. Diário Oficial, Rio

Grande do Sul, 2006, ago 04.

Rocca, A.C.C. Os passivos ambientais e a contaminação do solo e das águas subterrâneas. In: Vilela JR. A.; Demajo-Rovic, J. (Org.) Modelos e ferramentas de gestão ambiental desafios e perspectivas para as organizações. São Paulo: Editora SENAC, 2006. p.101-113.

Rodrigues N.L.V.B.; Pawlowsky U. Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe IIA – Não Inertes e classe IIB- Inertes. *Eng Sanit Amb*: 2007; 12 (1):8-16.

Rodrigues, E.S e Gomes. M.L. Revisão a Caminho. *Revista Portos e Navios*. Rio de Janeiro, 2008; 59: 28-33.

Rodrigues, E.S. e Umbuzeiro G.A. *The role of an ecotoxicity assay in the environmental management of chemical terminal wastewaters in Santos Port, São Paulo, Brazil*. Symposium ISTA 14 - International Seed Testing Association. Program and abstract book, Metz, 2009.

Ronco A, Rossini GB, Sobrero C, Apartin C, Castillo G, Díaz-Baez MC, Ramírez AE, Ahumada I, Mendoza J. The application of hazard assessment schemes using the watertox toxicity testing battery. In: Blaise C; Féraud JF (Eds.), *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations, Vol.2*. Springer, 2005. p.233-255.

Sánchez, L.E. Revitalização de áreas contaminadas. In: Moeri, E.; Coelho, R.; Marker, A. (Ed.). *Remediação e revitalização de áreas contaminadas*. São Paulo: Signus Editora, 2004. p. 79-90.

Santa Catarina. Portaria nº 017/02 de 18 de Abril de 2002. FATMA. Fundação do Meio Ambiente – Limites Máximos de Toxicidade Aguda para Efluentes de Diferentes Origens. *Diário Oficial*, Santa Catarina, 2002, 23 abr.

São Paulo. Decreto nº 8468 de 08/09/1976. Legislação do Estado de São Paulo. *Diário Oficial Do Estado*, São Paulo. 1976, 09 set.

São Paulo. Resolução nº SMA - Secretária do Meio Ambiente nº 3, de 22 de fevereiro de 2000. O controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. *Diário Oficial*, São Paulo, 2000 25 fev.

Sapia P.M.A.S. e Morita D.M. 2003. Critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas públicos de esgotos: uma análise crítica. *Eng Sanit Ambien*, 2003; 8 (3):145-156.

Silva, M.G. Avaliação de Compostos Orgânicos Voláteis em Lodos de Esgotos para Fins Agrícolas. [Dissertação]. São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 2009.

Slooff, W., Van Oers, J.A.M., De Zwart, D. Margins of uncertainty in ecotoxicological hazard assessment. *Environ Toxicol Chem*, 1986; 5: 841-852.

Sperling V. M. Introdução à Qualidade de Águas e ao Tratamento de Esgotos. 3ª Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005. V.1, p. 244-247.

Spósito, R.D. Definição de Alternativas de Pré-tratamento de Efluentes não Domésticos em Sistemas Públicos de Esgotos utilizando o Teste de Avaliação Refratária. [Dissertação]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2006.

Tonkes, M, Graaf PJF and Graansma J. Assessment of complex industrial effluents in the Netherlands using a whole effluent toxicity (or WET) approach. *Water Sci Technol*, 1999; 39 (10–11): 55–61.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. Toxicity Reduction Evaluation Protocol for Municipal Wastewater Treatment Plants. EPA/600/2-88/062. Washington, D.C. USEPA. 1989.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Technical Support Document for Water Quality-Based Toxics Control, EPA/505/2-90-001. U.S.EPA, Office of Water, Washington, D.C. 1991.

U.S. EPA. U.S. Guidelines for water reuse. Offices of Water and Wastewater and compliance, U.S. EPA, Washington, 1992.

U.S. EPA. United States Environmental Protection Agency. Water Recycling and Reuse: the Environmental Benefits. EPA 909-F-98-001, U.S.EPA, Region IX, San Francisco, CA. 1998.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants. EPA 600/R-92-081. U.S.EPA, Office of Water, Washington, DC. 1999.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Guidelines for Water Reuse. EPA/625/R-04/108. U.S.EPA, Office of Water, Washington, D.C. 2004.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. SW-846. On-line. Washington, DC: USEPA, 2006. Available at: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm#table>

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Pollution Prevention e Control. 2009a. [cited Apr 2009]. Available from: <http://www.epa.gov/OWM/sectp.htm>. 2009a.

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Effluent Guidelines Transportation Equipment Cleaning. [citado em 10 out 09]. 2009b. Disponível em: <http://www.epa.gov/guide/tec/>.

Umbuzeiro G.A., Kummrow F., Rei F.F.C. Toxicologia, padrões de qualidade de água e a legislação. *Rev. de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente*, 2010, 5(1).

Umbuzeiro G.A., Lorenzetti M.L. Fundamentos da Gestão da Qualidade das Águas Superficiais. Resolução CONAMA 357/2005. Editora UNICAMP, Campinas, 2009. 11p.

Umbuzeiro GA, Roubicek DA. Genotoxicidade Ambiental. IN: Zagatto A.P.; Bertoletti E. *Ecotoxicologia Aquática*. São Carlos: RIMA, 2006. p 327-382.

Umbuzeiro, G.A.; Rodrigues P.F. O teste de toxicidade com bactérias luminescentes e o controle da poluição das águas. *Rev: O Mundo da Saúde, São Paulo*, 2004; 28 (4): 444-449.

UNECE. United Nations Economic Commission for Europe. Environmental Hazard. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). ANNEX 9. [cited Apr 2009]. Available from: http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html.

Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z. and Kettrup A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, 2002; 46 (2): 339-344.

WFD. Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal (OJ L327, 22.12.2000), 2000p 1-72.

Zagato, P.A., Bertolleti, E; Goldstein, E.G. Toxicidade de efluentes industriais da bacia do rio Piracicaba. *Revista Ambiente*, 1988; 2(1):39-42.

Zagatto, P.A. Ecotoxicologia. In: Zagatto A.P.; Bertoletti E. *Ecotoxicologia Aquática*. São Carlos: RIMA, 2006. p 1-13.

Zagatto, P.A., Bertoletti E.; Goldstein E., Souza, H.B. Avaliação de toxicidade em sistemas de tratamento biológico de efluentes líquidos. São Paulo: *Rev SABESP*.1992; 166:01-06.

Zambon R.C, Morita D.M. and Souza P.A. Modelo Matemático de Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis em Unidades de Arraste com Ar Difuso. *Eng Sanit Ambien*, 2003; 8: 59-68.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)