

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA

CRISTIANE CAMPOS DE SOUSA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DO EFLUENTE DE UM
LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE LIGAS METÁLICAS: PROPOSTA DE TRATAMENTO
PRÉ-EMIÇÃO

SÃO PAULO

JUNHO-2010

CRISTIANE CAMPOS DE SOUSA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DO EFLUENTE DE UM
LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE LIGAS METÁLICAS: PROPOSTA DE TRATAMENTO
PRÉ-EMISSÃO

Dissertação apresentada como exigência parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia no Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, no Programa de Mestrado em Tecnologia: Gestão, Desenvolvimento e Formação, sob orientação da Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta.

SÃO PAULO

JUNHO-2010

S725c Sousa, Cristiane Campos de
Caracterização química e toxicológica do efluente de um
laboratório de análises de ligas metálicas: proposta de
tratamento pré-emissão. / Cristiane Campos de Sousa. – São
Paulo : CEETEPS, 2010.

92 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Centro Estadual de Educação
Tecnológica Paula Souza, 2010

1. Metais pesados. 2. Mutagenicidade. 3. Efluente de
laboratório. 4. Allium cepa. I. Centro Estadual de Educação
Tecnológica Paula Souza. II. Título.

CRISTIANE CAMPOS DE SOUSA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DO EFLUENTE DE UM
LABORATÓRIO DE ANÁLISES DE LIGAS METÁLICAS: PROPOSTA DE TRATAMENTO
PRÉ-EMIÇÃO

PROFA. DRA. SILVIA PIERRE IRAZUSTA

PROFA. DRA. ELISABETH PELOSI TEIXEIRA

PROFA. DRA. MARIA ALICE PENNA FIRME DOS SANTOS

São Paulo, 17 de junho de 2010

Dedicatória

Aos meus pais João e Lourdes, por me ensinarem o valor da educação e do conhecimento.

Aos meus irmãos Adriana e Junior, pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Silvia Pierre Irazusta e a todos os professores do Programa de Mestrado do Centro de Educação Tecnológica Paula Souza, que sempre se colocaram à disposição para compartilhar conosco seus valiosos conhecimentos.

Agradeço aos alunos Lucas Fernandes da Silva, Laís Bregagnolo, Lissa Padula e Taina Tokunaga, alunos da FATEC Sorocaba, pela contribuição valiosa neste trabalho, tornando possível a realização das análises toxicológicas.

Agradeço também a todos os funcionários do Programa de Mestrado do CEETEPS, em especial à Cleonice Viana Lima da Silva, pela dedicação, compreensão e carinho durante estes dois anos de trabalho.

Meu mais sincero agradecimento ao MSc. Douglas Will Leite, pelo apoio e ajuda nos momentos mais importantes.

Aos meus colegas de trabalho pela compreensão e ajuda na minha ausência.

À minha grande amiga Emy, que mesmo à distância acompanhou esta jornada e me apoiou em todos os momentos.

“Quem sabe concentrar-se numa coisa e insistir nela como único objetivo, obtém, ao fim e ao cabo, a capacidade de fazer qualquer coisa”.

Mahatma Gandhi

Resumo

SOUSA, C. C. **Caracterização Química e Toxicológica do Efluente de um Laboratório de Análises de Ligas Metálicas: Proposta de Tratamento Pré-Emissão**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2010.

Os recursos hídricos disponíveis são alvo de avaliação e monitoramento em decorrência dos constantes impactos ambientais a que estão expostos. Os efluentes domésticos e industriais são fontes de contaminação que contribuem para que esta situação se agrave. Este trabalho teve por objetivo encontrar soluções simples para pré-tratamento do efluente gerado em um laboratório de análises de ligas metálicas, localizado em um Centro Universitário na região metropolitana de São Paulo. Para isso, foi primeiramente realizada a caracterização química (determinação de metais por ICP/AES), físico-química (pH, condutividade e dureza) e toxicológica (produção de micronúcleos em *Allium cepa*) do efluente em estudo. A solução proposta foi a precipitação química com sulfeto de sódio ou hidróxido de sódio, que mostraram-se eficientes, tanto em termos de redução da carga química quanto da toxicidade. Os resultados das análises químicas, físico-químicas e dos bioensaios de toxicidade para mutagenicidade foram os indicadores da eficiência dos tratamentos propostos. Em relação aos metais presentes no efluente, a redução variou entre 22,94% e 99,99% com a utilização de hidróxido de sódio como agente precipitante e 7,89% e 100% com a utilização de sulfeto de sódio. Apesar desta variação, ambos os métodos apresentaram redução suficiente para permitir o descarte do efluente, dentro dos limites especificados pelo Decreto n° 8468/76, para os elementos pesquisados. Quanto à redução da atividade mutagênica, o hidróxido de sódio apresentou, em relação à utilização de sulfeto de sódio, superioridade de 15% no efluente bruto, 23,5% no efluente diluído a 50% e 37,5% no efluente diluído a 25%. Considerando-se a similaridade entre os reagentes em relação à redução da concentração de metais, o hidróxido de sódio foi considerado a melhor opção para este efluente, devido ao melhor desempenho na redução da carga tóxica, não havendo a necessidade de eliminação do íon sulfeto antes do descarte.

Palavras-chave: metais pesados, mutagenicidade, efluente de laboratório, *Allium cepa*

Abstract

SOUSA, C. C. **Caracterização Química e Toxicológica do Efluente de um Laboratório de Análises de Ligas Metálicas: Proposta de Tratamento Pré-Emissão**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, São Paulo, 2010.

The available hydric resources are subjected to evaluation and monitoring due to the constant environmental impacts to which they are exposed. Domestic and industrial wastewaters are contamination sources that contribute to make this situation even worse. The present work aimed at finding simple solutions for pre-treatment of the effluent generated in a laboratory which analyzes metallic alloys, located in a University near São Paulo. In order to do that, chemical analysis (metals by ICP/AES), physicochemical analysis (pH, conductivity and hardness) and toxicological analysis (production of micronuclei in *Allium cepa*) were performed in the effluent studied. The solution proposed was chemical precipitation with sodium sulfide or sodium hydroxide, which showed high efficiency in reducing the concentration of metals, in as much as the toxicity. The chemical and physicochemical analysis and the mutagenicity toxicity bioassays indicated the efficiency of the treatments proposed. Considering the metals present in the effluent, the reduction varied between 22,94% and 99,99% using sodium hydroxide as precipitating agent and between 7,89% and 100% using sodium sulfide. In spite of this variation, both methods showed enough reduction to allow the effluent discharging within the limits specified by 8468/76 Decree, for the elements that were studied. Taking into account the reduction of the mutagenic activity, sodium hydroxide showed, in relation to the use of sodium sulfide, 15% of superiority in the raw effluent, 23,5% in the effluent diluted at 50% and 37,5% in the effluent diluted at 25%. In view of the similarity between the reagents in the reduction of the metals concentration, sodium hydroxide was considered the best option for this effluent, due to its better performance in reducing the toxic characteristics and there's no need of eliminating the sulfide ion before discharging.

Key words: heavy metals, mutagenicity, laboratory effluent, *Allium cepa*

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Padrões para lançamento de efluentes segundo artigo 19-A do Decreto nº 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976)	17
Tabela 2 – Análises físico-químicas e volume mensal dos efluentes gerados	44
Tabela 3 – Análise química dos efluentes gerados	45
Tabela 4 – Produção de micronúcleos em <i>Allium cepa</i> (efluente bruto – abril de 2009)	49
Tabela 5 – Análises físico-químicas do efluente bruto e após tratamento com hidróxido de sódio e com sulfeto de sódio	50
Tabela 6 – Análise química do efluente após tratamento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio	52
Tabela 7 – Taxa de remoção de metais do efluente após tratamento e decantação por 24 horas	53
Tabela 8 – Massa de lodo seco após tratamento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio	55
Tabela 9 – Produção de micronúcleos em <i>Allium cepa</i> após tratamento com hidróxido de sódio	56
Tabela 10 – Produção de micronúcleos em <i>Allium cepa</i> após tratamento com sulfeto de sódio	57

Lista de Figuras

Figura 1 – Seção longitudinal da raiz de <i>Allium cepa</i> : detalhe da obtenção da porção F1 da raiz.....	42
Figura 2 – Ag, Cd e Pb nos efluentes gerados	46
Figura 3 – Ni, Cr e Sn nos efluentes gerados.....	47
Figura 4 – Cu, Zn e Fe nos efluentes gerados	48
Figura 5 – Efluente bruto	50
Figura 6 – Efluente após tratamento com hidróxido de sódio.....	51
Figura 7 – Efluente após tratamento com sulfeto de sódio.....	51
Figura 8 – Produção de micronúcleos em <i>Allium cepa</i> antes e após tratamento com hidróxido de sódio	56
Figura 9 – Produção de micronúcleos em <i>Allium cepa</i> antes e após tratamento com sulfeto de sódio	58
Figura 10 – Relação dose-resposta para tratamento com hidróxido de sódio.....	58

Lista de Abreviaturas e Siglas

AIT – Avaliação e Identificação da Toxicidade

APHA – American Public Health Association

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

AWWA – American Water Works Association

EPA – United States Environmental Protection Agency

ICP/AES – Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy

VMP – Valor máximo permitido

WEF – Water Environment Federation

SUMÁRIO

1	Introdução	12
2	Justificativa	14
3	Objetivos	15
3.1	Objetivo geral	15
3.2	Objetivos específicos	15
4	Referencial teórico	16
4.1	Normatização e monitoramento	16
4.2	Metais pesados e características inorgânicas dos efluentes	17
4.3	Aspectos toxicológicos	25
4.4	Minimização e descarte de resíduos	31
4.5	Precipitação química	33
5	Metodologia	37
5.1	Amostras	37
5.2	Coleta e preparo de amostras	38
5.3	Análises físico-químicas	39
5.3.1	pH	39
5.3.2	Condutividade	39
5.4	Análise química	40
5.5	Determinação da dureza	40
5.6	Bioensaio de mutagenicidade em <i>Allium cepa</i>	41
5.7	Tratamento para redução do teor de metais	43
6	Resultados	44
6.1	Análises físico-químicas	44
6.2	Análise química	44
6.3	Análise toxicológica	49
6.4	Tratamento do efluente com hidróxido de sódio e com sulfeto de sódio	50
7	Discussão	59
	Conclusão	73
	Recomendações	75
8	Referências	76

1 Introdução

A escassez de recursos hídricos tem se tornado um risco cada vez mais iminente principalmente devido a alguns fatores como mudanças climáticas, aumento acelerado da população, uso da água para irrigação, rápida urbanização e desenvolvimento industrial (ARNELL, 2004; UNEP, 2008).

Pode-se afirmar que a água é um recurso valioso em crescente demanda no mundo todo e que é exposta a numerosas fontes de poluição. Este é um problema que continua a ocorrer mesmo com a existência de ampla legislação regulamentando o assunto. Além dos esgotos domésticos, uma grande preocupação é com as características das emissões de efluentes industriais, já que estas são as duas principais fontes de contaminação dos recursos hídricos (CLAXTON et al., 1998; WHITE e RASMUSSEN, 1998; MATSUMOTO et al., 2006).

Hoje em dia, o mundo está enfrentando uma crise em relação à falta de água potável. Com o rápido desenvolvimento de várias indústrias, uma enorme quantidade de efluente tem sido produzida e descartada diretamente sem tratamento. Estes efluentes normalmente contêm muitos poluentes que têm efeitos tóxicos aos ecossistemas e comprometem a qualidade dos mananciais. Várias técnicas têm sido desenvolvidas nas últimas décadas na tentativa de minimizar este problema (WANG e PENG, 2010).

Entre as fontes industriais de contaminação podem ser citadas as indústrias de mineração, siderúrgicas e outras que descartam efluentes contendo quantidades relativamente altas de metais pesados. Efluentes não tratados destes processos de manufatura têm um efeito adverso no meio ambiente exigindo ações de remediação (CHATTERJEE et al., 2010).

Recentemente as universidades e laboratórios de pesquisa também têm gerado preocupação considerando seu papel na poluição de recursos hídricos (CORNETO et al., 2004; SOUZA, 2005; GEORGETTI et al., 2008). Estas instituições são muitas vezes utilizadas pelo setor industrial para desenvolver pesquisas para aprimoramento de sistemas de tratamento de efluentes industriais e recuperação de solos contaminados. No entanto, na busca por soluções e mitigação de problemas,

estas mesmas instituições podem também ser responsáveis pela geração de poluentes (ALVES et al., 2005). Muitas vezes a gestão de resíduos gerados nestas instituições é pouco discutida e estudada. Portanto, considerando que das universidades devem emergir os exemplos de prevenção da poluição e controle ambiental, alguns estudos têm sido realizados em relação ao tratamento de resíduos gerados nos laboratórios de pesquisa e prestação de serviço de instituições de ensino, mostrando a importância deste segmento na busca de soluções para este problema (BENATTI, 2000; ALVES, 2002).

A variedade de composição dos efluentes industriais é muito grande, já que depende das características de cada indústria e é ainda maior em efluentes de laboratórios acadêmicos e de prestação de serviços em análises químicas, pois são efluentes gerados por pequenas quantidades de resíduos diferentes, que são constituídos por uma grande diversidade de substâncias, incluindo compostos de toxicidade desconhecida (MICARONI, 2002). Esta composição complexa e variável torna difícil seu tratamento (BENATTI et al., 2003).

Por esta razão, é cada vez mais necessário um estudo cuidadoso da composição dos efluentes em todos os setores envolvidos (sejam eles produtivos ou de pesquisa) para que os tratamentos se tornem mais eficientes e as emissões sejam mais seguras e menos impactantes aos corpos receptores.

2 Justificativa

O laboratório em estudo neste trabalho faz parte de um Centro Universitário, analisa ligas metálicas ferrosas e não ferrosas e, portanto prevê a produção de um efluente rico em elementos metálicos, com alto potencial tóxico.

Considerando a contribuição dos laboratórios químicos na poluição ambiental, bem como sua responsabilidade na minimização deste impacto, é necessário determinar se há risco para o meio ambiente, caso seu descarte seja feito sem tratamento prévio, através de análise e caracterização química dos seus elementos e a avaliação de seu potencial tóxico por meio de indicadores selecionados.

Somente com o conhecimento adequado das características químicas e toxicológicas do efluente produzido, pode-se propor soluções adequadas para redução deste impacto, a fim de realizar o seu descarte seguro.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Encontrar soluções para manejo do efluente gerado no laboratório em estudo, que sejam facilmente executadas internamente e que mostrem o comprometimento da instituição em destinar corretamente seus resíduos.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização química e físico-química do efluente gerado pelo laboratório de análises de ligas metálicas em estudo, antes e depois do tratamento proposto;
- Realizar a caracterização do potencial mutagênico do efluente gerado pelo laboratório de análises de ligas metálicas em estudo, antes e depois do tratamento proposto;
- Aplicar e avaliar técnicas de manejo pré-emissão do efluente gerado pelo laboratório de análises de ligas metálicas em estudo.

4 Referencial teórico

4.1 Normatização e monitoramento

Algumas características inorgânicas dos efluentes são importantes e constituem alvo de monitoramento e estabelecimento de limites previstos em normas como a Resolução Conama nº 357/2005 (BRASIL, 2005) e no estado de São Paulo, o Decreto nº 8468/1976 (SÃO PAULO, 1976).

A Resolução Conama nº 357/2005 (BRASIL, 2005), aplicável a todo o território nacional, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Para isso, aponta que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

O Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976 (SÃO PAULO, 1976), dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. A seção II deste Decreto estabelece padrões de emissão para efluentes em seus artigos 18 e 19. O artigo 18 trata dos efluentes que são lançados diretamente nas coleções de água e o artigo 19-A descreve os padrões de emissão para efluentes que são lançados em sistemas de esgotos. Nele são estabelecidos limites para os seguintes parâmetros de interesse neste trabalho: pH, cádmio, chumbo, cobre, prata, cromo total, zinco, estanho, níquel e ferro (solúvel). Considerando que o efluente do laboratório em questão não é descartado diretamente em corpos d'água, mas enviado a uma estação de tratamento de esgotos, os dados da Tabela 1 foram usados neste trabalho.

Tabela 1 – Padrões para lançamento de efluentes segundo artigo 19-A do Decreto nº 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976)

Parâmetro	VMP (mg/L) (*)
Ag	1,5
Cd	1,5
Cr	5,0
Cu	1,5
Fe	15,0
Ni	2,0
Pb	1,5
Sn	4,0
Zn	5,0
pH	entre 6 e 10

(*) Exceto pH, que define valor mínimo e máximo e não possui unidade.

4.2 Metais pesados e características inorgânicas dos efluentes

A poluição por metais pesados é um dos mais importantes problemas ambientais da atualidade (MATSUMOTO et al., 2006; ZAKI et al., 2007; WANG e CHEN, 2009; ABO-FARHA et al., 2009; CHATTERJEE et al., 2010).

Várias indústrias produzem e descartam resíduos contendo diferentes metais pesados no ambiente, tais como indústrias de mineração, fusão de metais, acabamento de superfície, produção de combustíveis, fertilizantes, pesticidas, metalúrgicas, galvanoplastia, indústria fotográfica e equipamentos elétricos. (WANG e CHEN, 2009).

De acordo com Demirbas (2004) e Mohan e Sreelakshmi (2008), águas residuais industriais são a principal fonte de vários tipos de metais poluentes. Além de estarem entre os mais importantes poluentes, os metais pesados (em termos de

tratamento de água) constituem problemas sérios em relação à saúde humana (ABO-FARHA et al., 2009).

Os íons de metais pesados são estáveis como contaminantes ambientais persistentes, já que não podem ser degradados e/ou destruídos (ABO-FARHA et al., 2009). Estes íons metálicos podem ser prejudiciais à vida aquática e causar grave poluição de solo (LIN e JUANG, 2002).

Segundo Nieboer e Richardson (1980), um dos critérios mais utilizados para classificar um metal como “pesado” é sua densidade específica que deve ser maior ou igual a 5 g/cm^3 . Por esta classificação, os elementos do grupo 2 e dos grupos 3, 4, 5 e 6 da série de transição da tabela periódica são considerados metais pesados. Em termos ambientais, a definição para metal pesado é aplicada quando há conotações de toxicidade, incluindo neste grupo, também metais com densidade específica menor, como o alumínio e alguns semi-metais.

Na verdade, a atenção pública em relação aos metais pesados cresceu desde a emblemática doença de Minamata causada por mercúrio no Japão (KIYOURA, 1964). A toxicidade dos metais pesados pode resultar em prejuízo ou redução da função mental e do sistema nervoso central e danos à homeostase sanguínea, bem como aos tecidos dos pulmões, rins, fígado e outros órgãos vitais. Podem ocorrer alergias e o contato prolongado com alguns metais ou seus compostos podem até causar câncer (DUNNICK et. al., 1995; GABALLAH e KILBERTUS, 1998; FRANCHI, 2004; NASCIMENTO et al., 2006; ABO-FARHA et al., 2009).

No entanto, nem todos os metais possuem características desfavoráveis e vários deles são nutricionalmente essenciais aos organismos vivos em quantidades pequenas. Alguns metais não são essenciais, mas podem ser considerados benéficos quando em quantidades adequadas, como o cobalto, o níquel e o vanádio (ORTIZ, 2000). Em altas concentrações, entretanto a maioria deles é tóxica e tem influência direta e adversa em vários processos fisiológicos e bioquímicos. São algumas vezes encontrados naturalmente em alimentos e se tornam tóxicos quando não são metabolizados pelo organismo, se acumulam nos tecidos e podem entrar no organismo através da comida, da água, do ar ou por absorção pela pele (ABO-FARHA et al., 2009; DEBELIUS et al., 2009).

De acordo com Hu et al. (2006), cobalto, zinco e níquel são elementos essenciais quando presentes em traços, tendo um papel importante em muitas funções do corpo. Já os elementos cádmio, cromo e chumbo são reconhecidos por serem altamente tóxicos e prejudiciais à saúde humana (SUNG E HUANG, 2003). Rivera-Utrilla e Sanchez-Polo (2003) e Inglezakis et al. (2003) apontam chumbo, cobre, ferro, níquel, zinco, cádmio, alumínio e cromo como metais comumente presentes em instalações industriais que tendem a se acumular em organismos causando várias doenças. O níquel pode levar a vários tipos de dermatoses (FRANCHI, 2004), assim como alguns de seus compostos, que foram listados pela EPA como carcinogênicos (GABALLAH e KILBERTUS, 1998). Na indústria o níquel forma importantes ligas com outros metais como o cobre e o alumínio e é utilizado também na produção de aço (ORTIZ, 2000). Como contribuintes em emissão para o meio ambiente pela atividade humana, temos os processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2010).

Juntamente com cobre, níquel e cromo, o zinco é considerado extremamente fitotóxico quando em excesso no solo (FRANCHI, 2004). O zinco é um micronutriente essencial para numerosos processos fisiológicos quando em baixas concentrações, sendo tóxico somente em altas concentrações (ZENG et al., 2009).

A quantidade de chumbo usado no século 20 excede o total consumido em todas as eras anteriores (HSU e GUO, 2002). Seu uso extensivo tem causado contaminação local e global do ar, água e solo. Este elemento comprovadamente provoca disfunções físicas, bioquímicas e de comportamento em humanos e em animais de laboratório (GOYER, 1996; RUFF et al., 1996). Sua presença em água potável causa vários tipos de problemas sérios para a saúde como anemia, danos cerebrais, deficiência mental e problemas de comportamento podendo levar à morte em casos extremos (LOW et al., 2000). Além disso, pode causar alterações no sistema reprodutivo masculino (LANCRANJAN et al., 1975) e feminino (ROM, 1980).

O envenenamento por chumbo, também conhecido como saturnismo, resulta da acumulação gradual de chumbo no organismo devido à exposição repetida aos compostos deste metal (WITKOWSKI e PARISH, 2001).

Pesquisas com chumbo têm se tornado um tópico frequente para cientistas, médicos e ambientalistas por duas razões: este elemento não apresenta função

biológica e sua toxicidade é observada para a maioria dos seres vivos (BADMUS et al., 2007). A maioria dos casos manifestos de toxicidade decorre da exposição ambiental e/ou ocupacional (principalmente devido à inalação de pó ou fumos de chumbo) (GABALLAH e KILBERTUS, 1998).

Compostos de cromo são conhecidos por seu efeito tóxico, genotóxico, mutagênico e carcinogênico sobre homens e animais (HARTMANN, 2004). Sua toxicidade em plantas é observada em vários níveis, desde redução do rendimento devido a efeitos no crescimento das folhas e raízes, até inibição nas atividades enzimáticas e mutagênese (SHANKER et al., 2005). Este elemento é comumente utilizado em aplicações industriais, como na produção de alumínio anodizado e aço inoxidável (CETESB, 2010).

Há muitas fontes de exposição humana ao cádmio, incluindo trabalhadores em indústrias de metais, de produção de baterias e processos de galvanoplastia. Vários estudos ligam a exposição ocupacional ao cádmio a câncer de pulmão em humanos, além de câncer renal e de próstata, enquanto alguns estudos relacionam o cádmio a câncer de bexiga, fígado e estômago (WAALKES e MISRA, 1996; WAALKES, 2000; PESCH et al., 2000; HU et al., 2002).

Compostos de cádmio foram listados como carcinogênicos pela EPA (GABALLAH e KILBERTUS, 1998). Este elemento assumiu importância como contaminante na década de 50 quando no Japão, vários habitantes das margens do rio Jinzu desenvolveram a doença de Itai-itai, que é a mais severa forma de envenenamento crônico por cádmio, causado por ingestão de arroz cultivado com água contaminada por este metal. Os pacientes com esta doença apresentam problemas renais e disfunção nos ossos consistente com a combinação de osteomalácia e osteoporose (INABA et al., 2005).

O cobre é um dos metais que pertencem à categoria dos metais essenciais e participa no crescimento, no metabolismo e nas atividades enzimáticas, mas tem se tornado um contaminante bastante conhecido, especialmente por seu uso como algicida e fungicida na agricultura e no manejo de reservatórios e represas de água, já que é um dos metais mais tóxicos às microalgas (BARÓN et al., 1995).

Existem mais de 1000 tipos de ligas de cobre, incluindo o latão (cobre/zinco com até 40% de zinco) e outras como 55 a 65% de cobre, 10 a 18% de níquel e 17 a

27% de zinco e o bronze fosforado (cobre com 1,25 a 10% de estanho e 0,35% de fósforo) (ORTIZ, 2000), o que pode facilitar a exposição de trabalhadores que utilizam este tipo de material em indústrias ou que analisem este tipo de liga em laboratório.

Bioensaios realizados com organismos simples, como algas, mostraram os efeitos de diferentes metais como cádmio, cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco em quatro espécies destes organismos. Neste estudo observou-se que o cádmio e o cobre foram os metais que apresentaram a toxicidade mais elevada. O grupo que apresentou a toxicidade mais baixa às algas foi formado pelo manganês e ferro, que em nenhum momento causaram a redução do crescimento algal, desde que em concentração abaixo de 10 mg/L (HARTMANN, 2004). De fato, a presença de ferro não costuma causar problemas ao ser humano, porém quando oxidado, traz inconvenientes sérios provocando manchas em sanitários e roupas e favorecendo o crescimento de bactérias. O manganês causa problemas semelhantes aos do ferro, porém é mais difícil de ser removido (DI BERNARDO et al., 2002).

Muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é realizada através da passagem da peça em banho ácido. Isso faz com que o nível de ferro nos efluentes destas indústrias seja bastante elevado (CETESB, 2010).

O ferro é um nutriente essencial. Em contraste com outros metais como cromo ou níquel, não possui propriedades carcinogênicas em si mesmo, porém em excesso está associado a altos riscos de câncer (PAPANIKOLAOU e PANTOPOULOS, 2005).

Compostos de manganês foram classificados pela *Agency for Research on Cancer* como pertencentes ao grupo D (não carcinógeno humano) (ATSDR, 2000). Por outro lado, vários trabalhos ressaltam seus efeitos altamente tóxicos à saúde. Nos seres humanos o trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse elemento, ocorrendo principalmente em exposições ocupacionais (NASCIMENTO et al., 2006). Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no sistema nervoso central incluem distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental, movimentos desajeitados, transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos

exagerados, tremores, psicose maníaco-depressiva e síndrome que lembra o parkinsonismo. (WHO, 1981; WHO, 1999; BARCELOUX, 1999b; HSDB, 2000).

Há relatos de toxicidade aguda e crônica por alumínio em animais aquáticos, toxicidade em plantas aquáticas e bioacumulação. No homem, é evidente o aparecimento de toxicidade clínica quando o alumínio é acumulado nos tecidos, por interferir nos processos bioquímicos essenciais, causando doenças como a osteomalácia, devido à competição com o cálcio, as encefalopatias devido à diálise e até a doença de Alzheimer. A toxicidade do alumínio se tornou especialmente importante devido à sua alta neurotoxicidade (SANTOS, 2004). Um aspecto chave da química do alumínio é sua dissolução no solo para neutralizar a entrada de ácidos. Nesta forma, ele é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos d'água (CETESB, 2010).

Estanho não é considerado tóxico em sua forma metálica. Casos de envenenamento com este metal são praticamente desconhecidos, pois quando ingerido quase não é absorvido pelo organismo. Entretanto, a inalação pode levar à irritação do trato respiratório (GRAF, 1996).

A prata é classificada no grupo de metais “leves”. Liga-se fortemente aos sulfetos (que são encontrados na maioria das águas naturais), portanto íons de prata são encontrados somente em baixas concentrações neste meio (STUMM e MORGAN, 1996; KRAMER et al., 2007). No entanto, a prata merece grande atenção devido à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações (GORSUCH et al., 2003). Este elemento é considerado tóxico a humanos, porém é sua bioacumulação em organismos aquáticos como algas (SJÖBLOM e OJALA, 1981) e mariscos (SMITH et al., 1986; GEORGE et al., 1986; TOPCUOGLU et al., 1987) que causa preocupação. Um estudo mostrou que a exposição crônica do microcústáceo *Daphnia magna* a este metal resultou em aumento da concentração de prata acumulada no organismo, diminuição no crescimento, diminuição na reprodução e mortalidade completa em determinados níveis de exposição (NADDY et al., 2007). Foi demonstrado seu acúmulo em tecidos como fígado e pele humanos e pelo de mamíferos experimentais (FURCHNER et al., 1968; BERESFORD, 1989; SAEKI et al., 2001).

Devido a seu efeito microbicida, a prata também afeta a microbiota intestinal (KALACHNIUK et al., 1994), provocando alterações gastrointestinais, além de

diminuir o *clearance* de creatinina, o que pode indicar potencial nefrotoxicidade (ROSENMAN et al., 1987). A incerteza em relação ao comportamento ambiental da prata e o baixo número de estudos toxicológicos tornam difícil a determinação conclusiva de risco (BLASER et al., 2008).

Cálcio e magnésio estão entre os íons dominantes no cálculo da dureza da água, que é responsável por dois efeitos prejudiciais: a formação de depósitos e a destruição de sabões (PARK et al., 2007). Quando se trata de água para uso industrial ou uso doméstico, a dureza causa problemas de depósitos em caldeiras, trocadores de calor e aparelhos elétricos como máquinas de lavar, lavadoras de pratos ou ferros a vapor (GABRIELLI et. al., 2006).

A condutividade de uma solução aquosa reflete sua habilidade para carregar corrente elétrica. Esta habilidade depende da concentração total, mobilidade e valência de íons que possam estar presentes nesta solução. Além disso, depende da temperatura de medição. Soluções de compostos inorgânicos em geral são relativamente boas condutoras. Ao contrário, moléculas de compostos orgânicos que não se dissociam em soluções aquosas, conduzem mal a corrente elétrica (EATON et al., 2005). Este parâmetro torna-se importante como indicador da quantidade de íons presentes na solução.

A medida do pH é um dos testes mais importantes e frequentemente usados na análise de água. Praticamente todas as fases do tratamento de água de abastecimento e de esgoto é dependente do pH (EATON et al., 2005). Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de água, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental. A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante, podendo determinadas condições de pH contribuir para a precipitação ou solubilização de elementos químicos tóxicos como metais pesados (CETESB, 2010).

Na verdade, além de ser um problema para a poluição ambiental, ameaçando a saúde humana e os ecossistemas, os metais como fonte de recursos para a indústria tende a se tornar escasso. Portanto três grupos de metais geram preocupação, incluindo os metais tóxicos (como cromo, chumbo, zinco, cobre,

níquel, cádmio, estanho, etc.), metais preciosos (como paládio, platina, prata, ouro, etc.) e radioisótopos (como urânio, tório, rádio, etc.) (WANG e CHEN, 2006).

Isto mostra a importância de conhecer em detalhes a composição do efluente gerado durante as atividades industriais ou laboratoriais não só para evitar que compostos tóxicos sejam inadvertidamente despejados sem tratamento, mas também por uma questão econômica, já que metais valiosos não devem ser descartados, mas sim recuperados quando possível.

4.3 Aspectos toxicológicos

A toxicidade de um metal ou composto metálico está relacionada diretamente aos níveis de concentrações máximas toleradas num organismo (DUFFUS, 1980). Os efeitos adversos dos poluentes químicos no meio ambiente não são limitados à atualidade, mas podem ser passados às futuras gerações através de mutações e doenças genéticas, defeitos no nascimento entre outros (MORALES et. al., 2000; KUMAR e VARMA, 2004).

Ainda que os ecossistemas aquáticos tenham a capacidade de assimilar as mudanças físicas e químicas causadas pelo lançamento de poluentes no meio, a locomoção, reprodução, sobrevivência e crescimento dos organismos aquáticos podem ser afetados (GEORGETTI et al., 2008).

A poluição ambiental e a crescente preocupação com o bem-estar social têm levado pesquisadores a desenvolverem testes biológicos eficientes para a avaliação de reações de organismos vivos frente à contaminação ambiental complexa. Desta forma, a garantia e manutenção de ambientes seguros requerem testes padrões para avaliação de agentes genotóxicos e/ou mutagênicos de fácil execução e de rápida obtenção de resultados, além de serem facilmente reprodutíveis (FISKESJÖ, 1985).

Além disso, há a preocupação com cargas tóxicas que prejudicam o sistema biológico de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) e reduzem a sua eficiência. Por isso, no afluente do tanque biológico, um determinado valor de toxicidade específico para cada ETE não deve ser ultrapassado. A apuração deste valor limite e o seu monitoramento rotineiro são realizados de maneira simples e rápida através de bioensaio (SAAR, 2002).

De acordo com Trigo et al. (2000), não há na literatura uma definição para bioensaios, porém estes devem ser os mais fiéis possíveis ao sistema que está sendo estudado (no que diz respeito à metodologia empregada).

O bioensaio pode ser usado para se dosar produtos tóxicos existentes em despejos sanitários, que causem prejuízos à flora e à fauna de um corpo receptor e pode ser realizado para uma determinada espécie, para um grupo de espécies ou

para a totalidade da biota. Da mesma maneira, ele pode tentar dosar um determinado produto, um grupo de produtos ou a totalidade de produtos de um despejo. Também é possível dosar a toxidez cumulativa de um só produto ou da associação de dois ou mais produtos que interajam modificando o grau de toxidez do produto final. Entre as principais aplicações do bioensaio, destacam-se a possibilidade de se estimar a diluição ou o tratamento necessário a um despejo tóxico e a capacidade de avaliação da eficiência de um tratamento destinado a remover cargas tóxicas (ALMEIDA, 2006).

O efeito da poluição pode ser agudo ou crônico (MONTEIRO, 2007). Fala-se em toxicidade aguda quando em um curto período de tempo consegue-se abranger os efeitos nocivos do agente tóxico, através de uma ou algumas doses administradas. Embora os testes de toxicidade aguda possam ser usados para avaliar riscos de uma simples exposição a um agente tóxico em concentrações elevadas existe uma grande preocupação ambiental com relação aos efeitos que os metais pesados possam causar quando ocorre exposição durante um longo período, mesmo em baixas concentrações destes metais. Os estudos de toxicidade crônica avaliam estes casos (LESTER, 1987). Para os testes de toxicidade, são utilizados bioindicadores.

Bioindicadores são organismos ou comunidades que reagem a alterações ambientais modificando suas funções vitais e/ou sua composição química e com isso fornecem informações sobre a situação ambiental (MONTEIRO, 2007).

Os vegetais superiores apresentam características que os tornam excelentes modelos genéticos para avaliação de poluentes ambientais, por isso têm sido utilizados com muita frequência em estudos de monitoramento. Contudo, este destaque não se deve, apenas, à sensibilidade de detecção de mutágenos em diferentes ambientes, mas também à possibilidade de utilização de diferentes células e órgãos como biomarcadores genéticos, capazes de detectar desde mutações pontuais até as aberrações cromossômicas (GRANT, 1994). As plantas superiores são organismos eucarióticos cuja complexidade genética é similar à do homem; são multicelulares com complexa estrutura orgânica (CONSTANTIN e OWENS, 1982). Pode-se apontar a manutenção destes organismos em laboratório como uma grande vantagem nestes ensaios já que é de fácil execução e acessível, quando comparada à criação e manutenção de animais (SANTOS, 2004).

Fiskesjö (1993, 1994), ressaltou a importância e a utilidade de sistemas-teste vegetais na avaliação de riscos de genotoxicidade e enfatizou que apesar das diferenças entre os metabolismos de plantas e animais, há também similaridades.

Células meristemáticas de raízes de plantas são indicadores apropriados para a detecção de efeitos clastogênicos causados por poluentes do meio ambiente, especialmente para o monitoramento de contaminantes da água e do solo (MA et al., 1995).

Entre os vegetais superiores, a planta *Allium cepa* tem sido indicada como um eficiente organismo-teste de citotoxicidade e genotoxicidade devido a determinadas características, como sua cinética de proliferação, crescimento rápido de suas raízes, grande número de células em divisão, sua alta tolerância a diferentes condições de cultivo, sua disponibilidade durante o ano todo, seu fácil manuseio, por possuir cromossomos em número reduzido e de grande tamanho (FISKESJÖ, 1985; GRANT, 1994; MATSUMOTO et al., 2006) e seu baixo custo (LEME e MARIN-MORALES, 2009). Além da *Allium cepa*, arroz, alface e tomate podem ser usados para monitoramento da toxicidade de efluentes (WANG e KETURI, 1990).

O teste de *Allium cepa*, além de todas as vantagens mencionadas acima, tem mostrado alta sensibilidade e boa correlação quando comparado com outros sistemas-teste, principalmente com os de mamíferos. Muitos trabalhos de comparação entre sistemas-teste vegetais vêm sendo realizados por diversos autores e a maioria tem mostrado uma maior sensibilidade de *Allium cepa* em relação a outras plantas superiores utilizadas como organismos-teste, como, por exemplo, a espécie *Vicia faba* (MA et al., 1995; MIGID et al., 2007). Esta espécie tem sido usada para avaliar danos ao DNA, tais como aberrações cromossômicas e alterações no ciclo mitótico e é utilizada desde a década de 40 como sistema-teste para detectar mutágenos (LEME e MARIN-MORALES, 2009).

A espécie *Allium cepa* tem sido utilizada, com sucesso, na avaliação de químicos, sendo eles substâncias puras ou misturas complexas, como é o caso de grande parte das amostras ambientais (FISKESJÖ, 1985; RANK et al., 1993; MA et al., 1995).

A análise de micronúcleos serve como teste de mutagenicidade e é um dos poucos métodos diretos para mensurar danos em sistemas expostos a agentes mutagênicos ou carcinogênicos potenciais e o teste de *Allium cepa* tem sido amplamente empregado com esse propósito (SILVA et al., 2003). O índice mitótico e

o índice de replicação são usados como indicadores de proliferação adequada das células (GADANO et al., 2002), o que pode ser medido através deste sistema.

El Shahaby et al. (2003), consideraram o sistema-teste de *Allium cepa* adequado para detecção de toxicidade/ genotoxicidade para avaliação de níveis de poluição ambiental, os quais representam riscos diretos ou indiretos para a população humana.

O índice mitótico e algumas anormalidades nucleares são usados para avaliar a citotoxicidade e a análise do micronúcleo (MN) é usada para verificar a mutagenicidade (LEME e MARIN-MORALES, 2009). O aparecimento de micronúcleos é a consequência da quebra cromossômica, evidenciando claramente a manifestação de distúrbios do processo mitótico (GROVER e KAUR, 1999).

O teste do micronúcleo é considerado, por muitos autores, como uma das mais promissoras técnicas de avaliação de efeitos mutagênicos induzidos por agentes químicos (LANDOLT e KOCAN, 1983; MATSUMOTO et al., 2006). Tal fato se deve aos micronúcleos serem resultantes de danos, reparados erroneamente nas células parentais, sendo facilmente visualizados com uma estrutura similar ao núcleo principal, porém, de tamanho reduzido (RIBEIRO, 2003).

Alguns trabalhos já mostraram a relação direta entre a poluição e a genotoxicidade através de testes com *Allium cepa*. Magdaleno et al. (2008) concluíram que amostras de sedimentos retiradas do rio Matanza-Riachuelo, um dos mais poluídos da América Latina, podem ser consideradas genotóxicas, após testes com *Allium cepa* apresentarem significantes índices de aberrações cromossômicas quando expostos a estes sedimentos. Também com o modelo de *Allium cepa*, o potencial genotóxico do efluente de uma indústria têxtil foi avaliado, observando-se efeito genotóxico e mutagênico do efluente (CARITÁ E MARIN-MORALES, 2008).

A relação entre metais pesados e mutagenicidade também já foi amplamente demonstrada na literatura. Rank e Nielsen (1998) observaram a formação de micronúcleos e aberrações cromossômicas em raízes de *Allium cepa* expostas a metais pesados. Leffa e Andrade (2008) concluíram que os metais pesados presentes no carvão e nos seus subprodutos podem acarretar lesões genômicas nos seres vivos.

Ensaio toxicológico utilizando raízes de *Allium cepa* mostraram que o alumínio induziu danos ao DNA comparáveis aos induzidos pelo controle positivo com etil metano sulfonato (ACHARY et al., 2008).

Os efeitos do chumbo em *Allium cepa* foram observados por Lerda (1992) em concentrações variando entre 0,1 e 200 ppm. A conclusão foi que o chumbo reduz o crescimento das raízes e aumenta a frequência de aberrações celulares. Concluiu também que a intensidade dos efeitos nas células está diretamente relacionada à concentração de chumbo. Wierzbicka (1994) observou raízes de *Allium cepa* expostas a 2,5 µg/mL de chumbo por 30 horas e verificou que o crescimento das raízes e a atividade mitótica foram gradualmente inibidos durante as primeiras horas de exposição e foram acompanhadas por um aumento da incidência de mitoses anormais em cerca de 40%.

O potencial genotóxico de alguns cátions (entre eles cobre, cádmio, zinco e chumbo) foi investigado por Steinkellner et al. (1998) através de teste do micronúcleo em *Allium cepa* e concluiu-se que a ordem de toxicidade, não só em *Allium cepa* mas também em *Vicia faba*, é a seguinte: chumbo, cádmio, zinco e cobre, sendo chumbo o mais tóxico e cobre o que apresenta menor toxicidade.

Correia et al. (2008) submeteram sementes de *Allium cepa* à germinação na presença de cádmio. O controle negativo foi realizado com água ultra pura e o controle positivo com trifluralina. Os ensaios para avaliação dos efeitos genotóxicos indicaram que o controle negativo apresentou menor número de anormalidades, quando comparado com os tratamentos e o controle positivo. Entre as anormalidades detectadas, foram encontradas células com micronúcleos nas duas concentrações utilizadas (0,007 mg/L e 0,017 mg/L), o que sugere que o cádmio apresentou um efeito genotóxico frente a plantas superiores.

O efeito do cádmio na estrutura do núcleo das células utilizando *Allium cepa* também foi verificado por Marcano et al. (2002) que observaram alterações diretamente relacionadas ao tempo de exposição a este metal.

Rank e Nielsen (1998) concluíram após testes de genotoxicidade com lodo de esgoto em *Allium cepa* que a concentração dos metais pesados chumbo, níquel, cromo, zinco, cobre e cádmio pode estar correlacionada com a toxicidade deste lodo.

Yildiz et al. (2009) investigaram os efeitos do sulfato de cobre na indução de aberrações cromossômicas e danos ao DNA em células de raízes de *Allium cepa*. Concluíram que esta substância induziu a significativos danos no DNA. Na verdade, não houve diferença observada entre os danos produzidos pelo sulfato de cobre na concentração de 3 ppm e o controle positivo. Arambasic et al. (1995) estudaram a

toxicidade de cobre, chumbo, zinco e sódio em *Allium cepa* e concluíram que entre estes, o cobre é o mais tóxico e sódio o menos tóxico.

Testes com cloreto de manganês mostraram que este composto causa problemas na formação do fuso mitótico em *Allium cepa* indicando seu potencial carcinogênico (GERBER et al., 2002). Sais de manganês aumentaram a frequência de aberrações cromossômicas em diferentes plantas (incluindo *Allium cepa*) em níveis estatisticamente significantes (MUKHOPADHYAY e SHARMA, 1990).

Migid et al. (2007) avaliaram a toxicidade e a eficácia de um sistema de biorremediação de efluentes industriais através da remoção algal de metais pesados utilizando *Allium cepa* e *Vicia faba*. Foram avaliados os seguintes itens: inibição mitótica, aberrações cromossômicas e irregularidades nucleares indicando que antes do tratamento o efluente provocava fortes efeitos genotóxicos e após o tratamento as anormalidades nucleares diminuíram em aproximadamente 50%. As análises estatísticas indicaram significativa redução na genotoxicidade associada à redução da concentração de metais pesados.

O teste com *Allium cepa* também foi aplicado para avaliação do efeito genotóxico de lixiviados de resíduos de uma indústria de metal. Houve a indução de micronúcleos e outras alterações significativas produzidas por este material contendo alta concentração de cromo, níquel e ferro (CHANDRA et al., 2005).

O potencial genotóxico da água de um lago na costa nordeste do Brasil foi estudado por Barbosa et al. (2010) usando o modelo de *Allium cepa*. Esta água contendo metais pesados provocou alterações significativas na frequência de aberrações cromossômicas e no índice mitótico comparadas ao controle negativo.

Os efeitos citotóxicos e genotóxicos de nanopartículas de prata usando *Allium cepa* como indicador foram estudados por Kumari et al. (2009), que concluíram que estas nanopartículas podem penetrar no sistema da planta e alterar a divisão celular.

Por todas estas razões, Radić et al. (2010) apontam que testes para verificação da presença de mutágenos em misturas complexas (tais como efluentes industriais) são cada vez mais aceitos como métodos rotineiros em programas de monitoramento ambiental e sugerem que ensaios de mutagenicidade/toxicidade sejam incluídos, juntamente com análises químicas convencionais nestes programas para monitoramento da qualidade da água.

4.4 Minimização e descarte de resíduos

É importante que além de se pensar com cuidado no tratamento dos resíduos, se trabalhe no sentido de minimizá-los por razões não só ambientais, mas também econômicas, já que o descarte e tratamento de quantidades menores reduz custo.

O primeiro passo para um manejo eficiente de resíduos é o conhecimento, ao menos qualitativo de sua composição, já que o resíduo desconhecido é um dos maiores desafios do laboratorista e seu processamento pode ser longo e caro (AFONSO et al., 2003)

Alguns métodos para minimização de resíduos incluem a redução na fonte ou o uso de métodos analíticos em micro-escala. A redução na fonte pode ser feita através da compra e utilização de quantidades reduzidas de reagentes. Uma boa organização do estoque e previsão de consumo pode ajudar no controle e evita compra de material desnecessariamente. O uso de métodos analíticos em micro-escala envolve a preparação do mínimo de amostra necessária à análise evitando sobras (EATON et al., 2005).

Vários tratamentos podem ser usados para reduzir o volume ou a toxicidade de resíduos perigosos. Estes tratamentos podem ser térmicos (normalmente usados para destruir solventes orgânicos e resíduos infecciosos), químicos (que incluem reações de oxidação/redução, neutralização, troca iônica, coagulação, precipitação do resíduo), físicos ou biológicos, ou ainda uma combinação destes métodos (EATON et al., 2005).

Os tratamentos para efluentes contendo metais normalmente incluem precipitação química (com hidróxidos ou sulfetos), filtração por membrana (osmose reversa, nanofiltração), redução eletrolítica, extração por solvente, troca iônica, adsorção, métodos eletroquímicos, eletrodialise e combinação entre troca de íons e separação de membranas (WANG et al., 2003; BASHA et al., 2008; ABO-FARHA et al., 2009).

A remoção de metais pesados por osmose reversa é possível, mas limitações como a necessidade de pré tratamento (WANG et al., 2003) e alto custo operacional e material (BASHA et al., 2008) devem ser consideradas.

Processos de adsorção têm sido extensivamente estudados e podem ser precedidos pelos seguintes mecanismos: reações de troca iônica, adsorção física,

formação de complexos e formação de hidratos na superfície ou nos poros do adsorvente (ABO-FARHA et al., 2009). Wang et al. (2003) já estudaram por exemplo, a utilização de óxidos ou pastilhas de metais (como magnésio, cobre, zinco e alumínio) para adsorção de metais em soluções diluídas. Porém estes adsorventes de baixo custo são adequados somente para remoção de traços de metais pesados em efluentes.

A adsorção com zeólitas também aparece como um método viável para remoção de metais (OUKI e KAVANNAGH, 1997; ORTIZ, 2000), porém o uso de aluminossilicatos proposto por Aguiar et al. (2002) apresenta limitação em relação ao pH da solução. De forma geral, os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácido, exceto por períodos de tempo muito curtos.

Em pequena escala, reatores sequenciais (BENATTI et al., 2003) também podem ser desenvolvidos para remoção deste tipo de contaminante.

As principais vantagens da troca iônica sobre a precipitação química são a recuperação do metal, a seletividade, menor volume de resíduo produzido e a conformidade com as severas especificações para descarte. Em sistemas de troca iônica, resinas poliméricas são normalmente empregadas (RIANI, 2008; ABO-FARHA et al., 2009). Como desvantagem deste método pode-se apontar o alto custo operacional e material, além da limitação de pH (BASHA et al., 2008).

Apesar de todas as opções já descritas, ALVES et al. (2005), mostraram que através da simples correção de pH a 6,5 de um efluente de laboratório (com pH inicial de 0,70), pode-se atingir altas taxas de remoção de metais pesados e fósforo (63,9 a 98,5%).

4.5 Precipitação química

A remoção/recuperação de metais a partir de soluções aquosas tem sido praticada há mais de 5000 anos. Desde esta época, cientistas e engenheiros têm desenvolvido um arsenal de técnicas para separação em ambos os processos e aplicações ambientais para uma diversidade de indústrias, tais como petroquímicas, farmacêuticas, alimentícias e metalúrgicas (ECCLES, 1995).

Alguns critérios devem ser observados na escolha de um método eficiente para remoção de metais. Os principais fatores são: a relação entre o custo e os benefícios produzidos através da vantagem ambiental obtida; o método deve ser flexível para se adaptar às flutuações na qualidade e quantidade do efluente produzido e simples para minimizar a automação; e a necessidade de operadores altamente treinados (ECCLES, 1995).

A precipitação/coagulação é o método de tratamento de efluentes mais antigo ainda em uso hoje e suas vantagens são muitas. Este método simples e normalmente barato é fácil de ser instalado em plantas de tratamento e sua operação é direta. A precipitação/coagulação permite a eliminação de sólidos em suspensão, matéria orgânica e muitos outros contaminantes (JANIN et al., 2009).

De acordo com Li et al. (2003) e Duan e Gregory (2003), a precipitação química é o método mais usado devido à simplicidade. Nesta técnica, os íons de metais dissolvidos são convertidos a fases sólidas insolúveis via reação química com um agente precipitante. O precipitado resultante é então separado da fase líquida por sedimentação e filtração (MATIS et al., 2004; ZAMBOULIS et al., 2004).

Como muitos metais formam sais insolúveis quando reagem com hidróxido, sulfeto ou carbonato, a técnica de precipitação é o método mais simples empregado para tratamento de efluentes, destacando-se o tratamento com hidróxido (KRAMER e ALLEN, 1988). Na precipitação alcalina convencional o objetivo é adaptar o pH para transformação do metal dissolvido em material insolúvel. A existência de diferentes valores de pH para precipitação de um dado elemento metálico limita seu uso quando um número variado de metais está presente na mesma solução (YABE e OLIVEIRA, 2003), principalmente quando o reaproveitamento destes metais é desejado.

Neste método, os efluentes são basicamente tratados com soluções de cal hidratada e soda cáustica até a formação do precipitado. A precipitação dos metais na forma de hidróxidos depende do pH e do tempo de reação, após o que, a solução é filtrada, sendo que o sobrenadante é a solução lançada na rede de esgoto e o precipitado é o resíduo contendo os metais (KRAMER e ALLEN, 1988).

A precipitação química ainda é o método mais usado para remoção de metais em águas de superfície, águas subterrâneas e efluentes industriais (MIRBAGHERI e HOSSEINI, 2004; LACOUR et al., 2005; BLAIS et al., 2008). A separação do metal através da formação de hidróxidos metálicos é o método de precipitação mais usado devido ao baixo custo e à precipitação de quase todos os metais sob condições adequadas de pH (MAUCHAUFÉE e MEAUX, 2007; SILVA et al., 2007; DJEDIDI et al., 2009a).

A precipitação química ainda é também um método utilizado em indústrias galvânicas contendo diferentes metais em altas concentrações. Convencionalmente o cobre e o níquel são precipitados como hidróxidos e em seguida sedimentados ou filtrados (HEIDMANN e CALMANO, 2010).

Este método de tratamento é utilizado também em universidades como a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP, 2005), que gerenciam seus resíduos líquidos de laboratório de maneira eficiente utilizando a precipitação dos metais pesados com hidróxido.

Vários agentes alcalinos além do hidróxido de sódio podem ser usados, entre eles óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e hidróxido de amônio. Outros agentes precipitantes podem ser usados para atingir concentrações mais baixas de metais solúveis e/ou produzir lodo com melhor compactação e secagem. Entre estes agentes, pode-se citar o sulfeto de sódio, o sulfeto de ferro, o bicarbonato de sódio e o carbonato de sódio (MIRBAGHERI e HOSSEINI, 2004; MARCHIORETTO et al., 2005; KURNIAWAN et al., 2006; DJEDIDI et al., 2009b).

A solubilidade dos sulfetos, carbonatos e fosfatos em pH menor do que 7,0 permite a redução da solubilidade do metal a valores menores que os atingidos pela precipitação com hidróxido (MARCHIORETTO et al., 2005; DJEDIDI et al., 2009a).

Atualmente a combinação de precipitação com hidróxido e sulfeto ou hidróxido e carbonato é utilizada, sendo a precipitação com hidróxido seguida por um dos dois outros métodos. Este processo tem como vantagem a redução do consumo de reagentes (MARCHIORETTO et al., 2005).

Cal também é um agente precipitante usado na remoção de metais pesados de efluentes industriais, porém uma alta dosagem é necessária e os metais pesados podem não ser reduzidos a níveis aceitáveis para descarte devido à decantação ineficiente e à dissolução dos precipitados (TADESSE et al., 2006). Como vantagem, o tratamento com cal exige menor tempo de reação devido à sua alta solubilidade (FENG et al., 2000).

Alguns estudos mostraram que metais de transição, como manganês, necessitam pH mais alto (de 10,5) para que se precipite a níveis inferiores a 0,1 ppm, juntamente com o ferro e com a maioria dos outros metais pesados que possam estar presentes (CINANNI et al., 1996). Porém, outros estudos sugerem que o manganês é extremamente sensível às variações de pH; a elevação de uma unidade do pH, por exemplo, causa diminuição na concentração de manganês (total) em cerca de 100 vezes (ALLOWAY, 1995).

Atualmente a precipitação como hidróxido metálico é o método de tratamento mais amplamente usado para água contaminada com metais pesados (HUISMAN et al., 2006; BASHA et al., 2008; KABDASLI et al., 2009) devido à simplicidade e baixo custo deste método. Porém, em relação ao volume de lodo e qualidade do efluente, a precipitação dos metais com sulfeto mostra-se superior à precipitação com hidróxido (HUISMAN et al., 2006).

A principal vantagem da precipitação com sulfeto é sua alta reatividade com metais pesados e a baixa solubilidade do sulfeto de metal resultante em uma maior faixa de pH. Além disso, o lodo gerado é mais denso e estável do que o lodo de hidróxido metálico, com maior espessura e maior facilidade para remoção de água, o que facilita o processamento posterior (PETERS e KU, 1985).

Em comparação com o tratamento convencional com hidróxido, a precipitação com sulfeto apresenta como resultado menor concentração de metais no efluente e é eficaz em pH mais baixo (LEWIS e HILLE, 2006; BIJMANS et al., 2009).

Além disso, o reuso de sulfetos metálicos na indústria metalúrgica é alto, enquanto que o reuso dos metais em forma de hidróxidos é limitado devido à contaminação dos metais (WEIJMA et al., 2002).

Em relação ao reaproveitamento de metais, esta técnica se mostra mais vantajosa, já que o cobre pode ser precipitado como sulfeto, normalmente sem ajuste de pH e sem significativa precipitação de outros metais pesados presentes na água. Além disso, outros metais como zinco e níquel podem ser recuperados como

produtos separados, quando o número de estágios de precipitação é aumentado. Metais tóxicos como cádmio e chumbo também são removidos. Mesmo se a concentração dos metais é muito baixa para justificar sua recuperação, a integração dos dois tipos de precipitação pode ser benéfica por melhorar qualidade da água para descarte, reduzir o consumo de soda e o volume de lodo, além de melhorar suas características químicas e físicas para disposição final (HUISMAN et al., 2006).

Nos últimos 20 anos a precipitação com sulfeto biogênico (produzido pela ação de bactérias redutoras de sulfato) tem sido largamente empregada na bioremediação de drenagem de minas (ELLIOTT et al., 1998; GARCIA et al., 2001; JONG e PARRY, 2003; BHAGAT et al., 2004; TSUKAMOTO et al., 2004; BENEDETTO et al., 2005; LUPTAKOVA e KUSNIEROVA, 2005).

A precipitação com sulfeto é um método que ganhou bastante importância nas últimas décadas e mostrou-se mais efetivo para tratamento de resíduos industriais contendo alta quantidade de metais pesados tóxicos. As características que tornam este processo de precipitação atraente são maior taxa de remoção do metal em uma faixa maior de pH, precipitação eficaz de alguns metais em pH muito baixo e reação rápida. Muitos sulfetos de metais pesados têm solubilidade muito baixa. Os sulfetos de cobre, cádmio, chumbo e zinco podem ser precipitados em pH inferior a 4 (FENG et al., 2000).

Uma desvantagem da precipitação com sulfeto é a tendência à formação de H_2S em pH baixo. Para evitar este efeito, pode-se aumentar o pH a 5 antes da precipitação com sulfeto (FENG et al., 2000).

5 Metodologia

5.1. Amostras

As amostras analisadas foram provenientes de um laboratório de análises de ligas metálicas localizado em um Centro Universitário na região metropolitana de São Paulo, que presta serviços para indústrias da região.

No laboratório em estudo neste trabalho, o efluente é composto de soluções ácidas inorgânicas provenientes do ataque de ligas metálicas ferrosas e não ferrosas para determinação de sua composição química.

Estas ligas são provenientes de indústrias variadas e as amostras analisadas com mais frequência são aços (carbono e inoxidável), ligas de cobre (latão, bronze), ligas de zinco (Zamac) e ligas de alumínio. Eventualmente, ligas contendo prata também são analisadas.

A metodologia analítica para determinação dos parâmetros químicos e físico-químicos atendeu às especificações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* de autoria das instituições APHA, AWWA e WEF (EATON et al., 2005).

A metodologia para as análises toxicológicas seguiram o protocolo descrito por MA et al. (1995), com modificações.

5.2 Coleta e preparo de amostras

As amostras utilizadas para caracterização do efluente foram coletadas durante sete meses (de outubro de 2008 a abril de 2009) em galões plásticos previamente lavados com ácido nítrico 1:1 (sem lavagem prévia com a amostra para não alterar os dados através da possível aderência de alguns componentes à parede do frasco) (EATON et al., 2005).

As coletas foram realizadas mês a mês, portanto a análise dos parâmetros foi feita separadamente em cada um dos sete meses considerados. O efluente produzido a cada dia foi transferido para um galão plástico e foi mantido refrigerado a aproximadamente 4°C até o final do respectivo mês, quando foi analisado para verificação de seu volume, de suas características químicas e físico-químicas.

No efluente amostrado em abril de 2009, além da verificação do volume, das características químicas e físico-químicas, foi também realizada a análise toxicológica antes e após o tratamento proposto.

Após a caracterização e elaboração da proposta de tratamento, foi coletado o efluente de janeiro de 2010, para aplicação dos tratamentos sugeridos e verificação da eficiência da proposta. Esta coleta seguiu o mesmo procedimento dos efluentes para caracterização e este foi analisado para verificação de suas características químicas e físico-químicas antes e após o tratamento.

As análises químicas e físico-químicas foram realizadas no laboratório gerador do efluente e as análises toxicológicas foram realizadas no Laboratório de Ecotoxicologia da FATEC Sorocaba.

5.3 Análises físico-químicas

5.3.1 pH

Para determinação deste parâmetro foi utilizado o pHmetro modelo B474 da Micronal.

O pHmetro foi calibrado com soluções-tampão 4 e 7 recentemente preparadas e levadas à temperatura de 20°C.

Após limpeza e secagem, o eletrodo foi condicionado à amostra a 20°C através de imersão, por um minuto. Após este tempo, o eletrodo foi imerso em uma nova porção de amostra a 20°C e o pH foi medido e registrado (EATON et al., 2005).

5.3.2 Condutividade

Para determinação deste parâmetro foi utilizado o condutivímetro MB-11 da Marte.

O eletrodo do condutivímetro foi lavado três vezes com solução de KCl 1M e foi calibrado com solução de 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após calibração, limpeza e secagem, o eletrodo foi lavado com três porções da amostra. A temperatura de uma porção de amostra foi ajustada a 25°C e sua condutividade foi medida através de leitura direta (EATON et al., 2005).

5.4 Análise Química

Para determinação dos elementos químicos foi utilizado ICP/AES modelo *Spectroflame* da Spectro

Foram determinados os seguintes elementos químicos: prata (Ag), bário (Ba), cádmio (Cd), estrôncio (Sr), zinco (Zn), alumínio (Al), bismuto (Bi), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), lítio (Li), magnésio (Mg), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), berílio (Be), molibdênio (Mo), tungstênio (W), zircônio (Zr), silício (Si), nióbio (Nb), fósforo (P), estanho (Sn), titânio (Ti) e vanádio (V).

As determinações foram feitas através de leitura direta no ICP/AES, calibrado com padrões de 1000 mg/L (foram feitas diluições apropriadas para preparação da curva de calibração).

Por se tratar de amostra incolor, com baixa turbidez e com uma única fase, a análise foi realizada diretamente, sem necessidade de digestão (DI BERNARDO et al., 2002), especialmente porque já são resíduos gerados em processos de dissolução ácida (ácidos clorídrico e nítrico) de ligas metálicas ferrosas e não ferrosas.

Os parâmetros analisados também foram escolhidos com base na natureza do material que compõe o efluente.

5.5 Determinação da dureza

A dureza total foi determinada através de cálculo a partir dos resultados de cálcio e magnésio (EATON et al., 2005), através da seguinte fórmula:

$$\text{Dureza (mg/L)} = [(\text{Ca (mg/L)} \times 2,497) + (\text{Mg (mg/L)} \times 4,116)]$$

5.6 Bioensaio de mutagenicidade em *Allium cepa*

Seguindo o protocolo de Ma et al. (1995) (com modificações) para realização deste ensaio, raízes secas de cebola foram cortadas a partir da sua origem no bulbo.

A seguir, os bulbos foram lavados com água limpa e colocados em um recipiente com água limpa aerada a $22^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 2 dias. Através deste processo, aproximadamente 20 raízes foram obtidas, com comprimento uniforme de cerca de 2 cm. As raízes mais longas foram removidas.

O experimento foi feito através da imersão das raízes nas soluções-teste (efluentes) e no controle, realizado com água. Cinco bulbos foram usados por amostra e também no controle.

No controle positivo com trifluralina à concentração de 1,89 mg/L, os bulbos com as raízes foram expostos por 6 horas e, em seguida por um período de recuperação de 24 horas, em água destilada. O tempo de exposição foi de 24 horas para os experimentos com os efluentes.

Após este tempo, as raízes foram retiradas do bulbo e fixadas em ácido acético - etanol (3:1) por 24 horas. A seguir, foram estocadas em etanol 70% até o momento da preparação das lâminas.

Subsequentemente, as raízes foram lavadas com água destilada por 10 minutos e então hidrolisadas em HCl 1N por 15 minutos.

Para isolar o núcleo interfásico das células irmãs (F1) das células tratadas, a coifa da raiz e o primeiro milímetro após a região meristemática da ponta da raiz foram removidos com uma lâmina. Os próximos 2 mm da ponta da raiz foram cortados como observado na Figura 1.

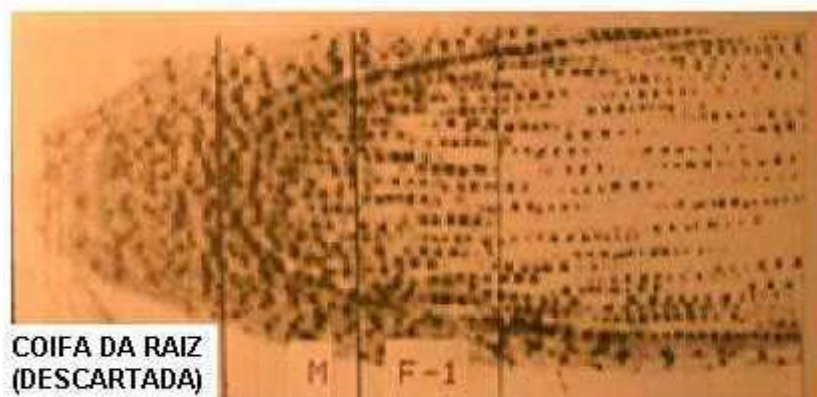


Figura 1 – Seção longitudinal da raiz de *Allium cepa*: detalhe da obtenção da porção F1 da raiz

Fonte: Workshop on Plant Bioassays for the Detection of Mutagens and Carcinogens in the Environment", organizado pela SBMCTA - Brazilian Society of Environmental Mutagenesis, Carcinogenesis and Teratogenesis e Division Institute of Cancer Reserch of Medical University of Vienna

A porção F1 das raízes foi então colocada sobre uma lâmina com algumas gotas de mucicarmim. Depois de 1 minuto, foi coberta com uma lamínula e o tecido foi triturado com a borracha da extremidade de um lápis, garantindo que as células estivessem bem espalhadas na lâmina para permitir a sua avaliação adequadamente.

A contagem de MN foi realizada em microscópio óptico sob aumento de 400X. A contagem foi feita em 500 células por lâmina, 5 lâminas por tratamento e a análise estatística foi realizada por comparação das médias pelo teste "t" de Student, com $p < 0,05$.

5.7 Tratamento para redução do teor de metais

O efluente coletado no mês de janeiro de 2010 foi avaliado para determinação do pH, da condutividade e dos elementos químicos através das metodologias já descritas.

Após sua caracterização química, parte deste efluente (500 mL) foi destinada a tratamento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O volume de 500 mL de efluente foi dividido em duas partes iguais e seu pH foi gradualmente elevado sob leve agitação com agitador magnético até próximo de 7,0 sendo constantemente monitorado durante este processo através de pHmetro com eletrodo de vidro.

Em uma das partes (250mL) adicionou-se gradualmente hidróxido de sódio P.A. em pastilhas para elevação do pH e nos 250 mL restantes, sulfeto de sódio P.A.

As soluções resultantes foram decantadas por 24 horas e o sobrenadante foi analisado para verificação da taxa de remoção dos metais e medição da condutividade.

Após verificação destas características, a solução foi filtrada, através de filtração a vácuo e o precipitado obtido foi seco e pesado para verificação da quantidade de lodo gerado em cada um dos processos.

Para verificação da redução do potencial mutagênico, o mesmo procedimento de precipitação foi seguido com o efluente coletado no mês de abril/09 (que já tinha sido avaliado para verificação inicial da toxicidade). Este efluente foi mantido refrigerado para evitar alterações em suas características.

6 Resultados

6.1 Análises físico-químicas

Os resultados de pH, condutividade e o volume mensal dos efluentes gerados na etapa de caracterização (outubro de 2008 a abril de 2009) são indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Análises físico-químicas e volume mensal dos efluentes gerados

	2008			2009			
	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr
pH a 20°C	0,10	0,05	0,02	0,02	0,05	0,04	0,10
Condutividade (mS/cm) a 25°C	125,4	99,46	108,7	103,5	130,2	70,83	130,5
Volume (L)	10,9	15,7	9,7	5,3	5,1	9,2	15,2

Pode-se verificar que os efluentes analisados apresentam pH muito abaixo do limite definido pelo artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), que estabelece valor mínimo de 6 e máximo de 10 para descarte. Os limites para condutividade não são estabelecidos nesta legislação.

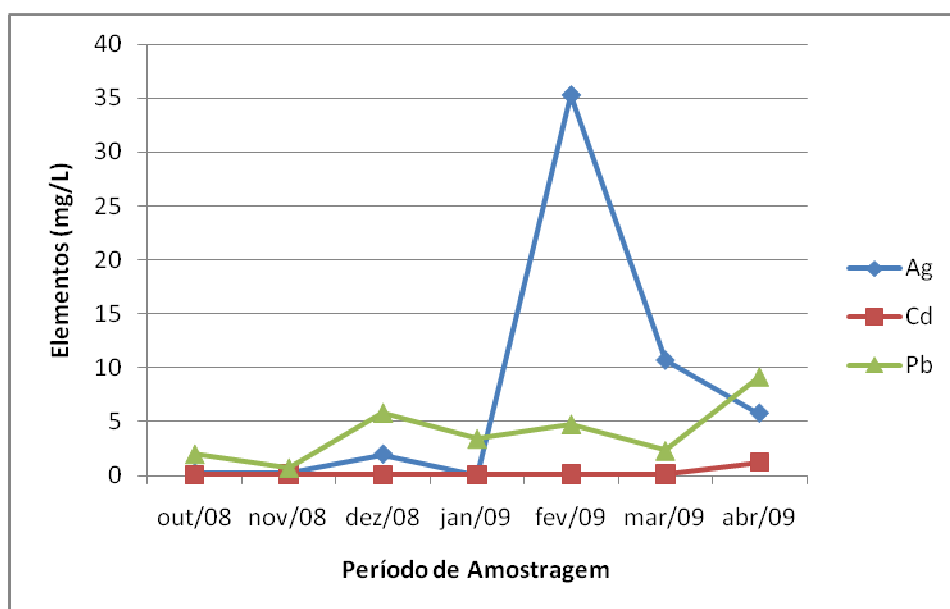
6.2 Análise química

Os resultados obtidos na determinação dos elementos químicos dos efluentes gerados na etapa de caracterização são demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise química dos efluentes gerados

Parâmetro mg/L	2008			2009			
	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr
Ag	0,22	0,25	1,95	0,045	35,26	10,66	5,76
Al	119,30	30,41	103,20	70,00	239,90	175,50	128,10
Ba	1,63	3,02	1,97	3,30	1,49	1,80	2,10
Be	0,090	0,039	0,032	0,013	0,030	0,078	0,43
Bi	7,43	2,69	2,96	3,28	1,86	2,25	3,07
Ca	8,89	15,39	11,43	4,03	3,43	4,38	6,97
Cd	0,063	0,10	0,063	0,069	0,11	0,11	1,25
Co	0,67	0,84	0,25	0,42	0,65	0,47	1,68
Cr	31,18	116,80	11,11	33,10	41,36	15,59	70,90
Cu	356,50	9,71	107,90	149,50	8,77	75,20	255,30
Fe	1452	1342	1173	1167	1298	387,40	1009
Li	0,091	0,040	0,040	0,034	0,042	0,51	0,74
Mg	3,50	2,79	2,72	0,60	3,12	1,24	3,20
Mn	15,21	19,86	10,01	13,38	8,45	4,05	12,70
Mo	3,36	4,32	1,60	4,73	4,33	0,78	2,48
Na	41,53	136,10	18,23	2,87	3,54	95,9	101,10
Nb	0,26	0,17	0,14	0,093	0,081	0,043	0,58
Ni	17,45	62,20	1,05	11,92	64,90	5,51	117,00
P	9,14	2,39	2,36	48,17	62,90	18,49	122,00
Pb	2,01	0,74	5,82	3,43	4,77	2,32	9,15
Si	7,65	0,84	0,98	0,70	0,56	0,98	1,35
Sr	0,17	0,10	0,095	0,16	0,23	0,081	0,87
Sn	25,90	3,90	1,97	11,32	5,22	14,00	2,69
Ti	0,77	0,18	0,082	0,25	0,10	0,14	0,67
V	0,36	0,67	0,11	0,098	0,17	0,079	1,04
W	2,55	1,97	2,50	1,34	1,48	0,59	3,40
Zn	451,40	362,70	2392	648,00	966,00	4812	2469
Zr	0,21	5,58	0,073	0,053	6,70	0,079	0,051
Dureza	36,60	49,90	39,73	12,53	48,08	16,04	30,57

Na Figura 2 pode-se observar que o mês de fevereiro de 2009 destacou-se em relação à quantidade de prata contida no efluente, apesar dos meses de março e abril também apresentarem um teor bem mais alto que o máximo permitido para descarte de acordo com o artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976) conforme Tabela 1. Em relação ao cádmio, pode-se verificar que mesmo com o resultado mais alto obtido no mês de abril de 2009, em todos os meses amostrados os teores encontraram-se dentro do limite aceitável para descarte enquanto os teores de chumbo ficaram acima do especificado em todos os meses, exceto em novembro de 2009, quando seu teor ficou abaixo do limite máximo para descarte segundo esta mesma legislação.



**Figura 2 – Ag, Cd e Pb nos efluentes gerados VMP segundo artigo 19-A do Decreto nº 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976)
Ag = 1,5 mg/L, Cd = 1,5 mg/L e Pb = 1,5 mg/L**

A Figura 3 mostra os resultados de níquel, cromo e estanho obtidos nos efluentes. Somente em dezembro de 2008, o níquel ficou abaixo do limite máximo permitido para descarte (Tabela 1) pelo artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976). Pode-se verificar também que o cromo é um elemento crítico já que em nenhum dos meses amostrados seu teor ficou dentro do limite máximo para descarte. Mesmo no mês de dezembro de 2008, onde o resultado foi o menor entre os meses considerados, seu teor foi mais de duas vezes superior ao limite máximo para descarte. O estanho foi um elemento crítico em alguns meses. Apesar de se manter abaixo do limite máximo para descarte em três dos meses analisados e no mês de fevereiro de 2009 estar bem próximo deste limite, é um elemento que deve ser observado cuidadosamente.

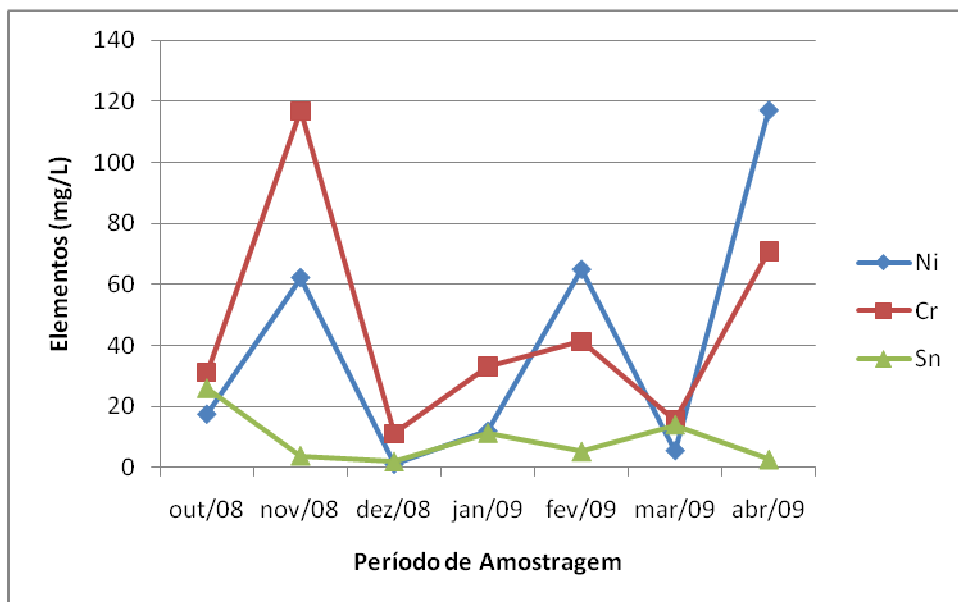
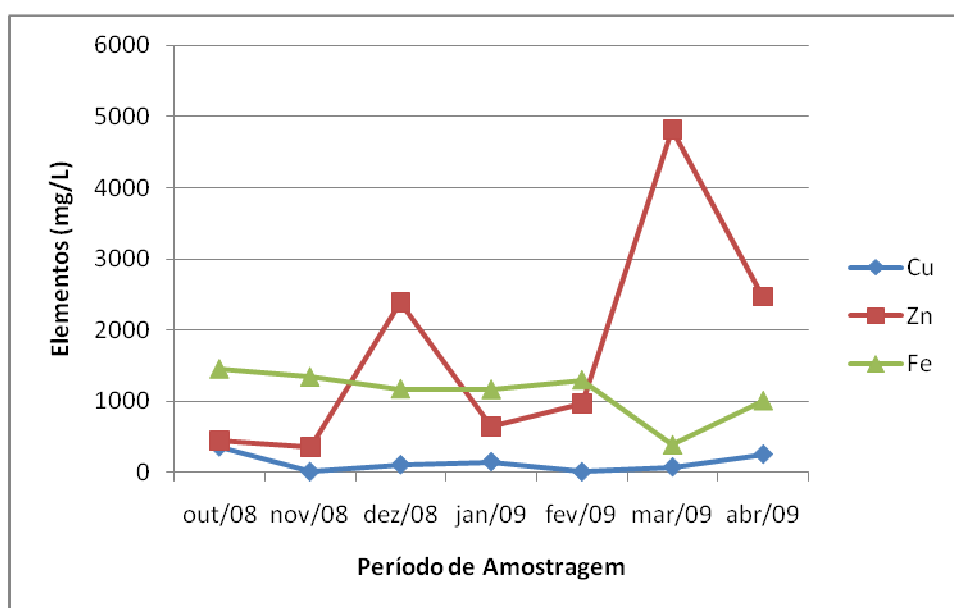


Figura 3 – Ni, Cr e Sn nos efluentes gerados VMP segundo artigo 19-A do Decreto nº 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976)
Ni = 2,0 mg/L, Cr = 5,0 mg/L e Sn = 4,0 mg/L

Através da Figura 4 pode-se verificar que o cobre é um elemento que apesar de não apresentar teores tão altos como os de ferro e zinco, pode ser considerado um elemento crítico pela grande diferença entre o encontrado nas amostras e o limite para descarte (Tabela 1) estabelecido no artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976). Em nenhum dos meses amostrados seu teor ficou abaixo do máximo permitido e em alguns meses, como outubro de 2008 e abril de 2009, seu valor ultrapassou 200 mg/L. Em relação ao zinco, o menor valor observado (362,70 mg/L) em novembro de 2008, foi mais de 70 vezes maior que o limite máximo permitido para descarte. O ferro também aparece como elemento importante na composição do efluente já que seus valores ficaram acima de 1000 mg/L em seis dos sete meses amostrados. Mesmo possuindo o maior limite para descarte entre os elementos avaliados neste trabalho, este elemento não ficou próximo a este limite em nenhum dos meses amostrados.



**Figura 4 – Cu, Zn e Fe nos efluentes gerados
VMP segundo artigo 19-A do Decreto nº 8.468/76 (SÃO PAULO, 1976)
Cu = 1,5 mg/L, Zn = 5,0 mg/L e Fe = 15,0 mg/L**

6.3 Análise toxicológica

Os testes foram realizados com o efluente coletado no mês de abril de 2009.

Os resultados referentes ao controle negativo (água destilada), ao controle positivo (trifluralina) e à amostra bruta e diluída a 25% e 50% são demonstrados na Tabela 4.

Na amostra bruta foi utilizada somente uma raiz para a leitura devido ao grau de dano das outras raízes.

Tabela 4 – Produção de micronúcleos em *Allium cepa* (efluente bruto – abril de 2009)

Amostras	% de MN	
	Média	Desvio Padrão
H ₂ O	0,5	0,4
Trifluralina	1,8	1
Amostra 100%	6	1,2
Amostra 50%	2,8	2
Amostra 25%	1,8	1

Nas concentrações de 100% e 50% a amostra apresentou porcentagem de MN significativamente maior que o controle negativo, assim como o controle positivo (trifluralina) para $p < 0,05$.

6.4 Tratamento do efluente com hidróxido de sódio e com sulfeto de sódio

Após caracterização do efluente, uma nova amostra foi coletada em janeiro de 2010 para aplicação do tratamento proposto.

A Figura 5 mostra o aspecto do efluente bruto.



Figura 5 – Efluente bruto

O pH inicial do efluente bruto coletado em janeiro de 2010 e sua condutividade foram medidos e os resultados podem ser vistos na Tabela 5, além dos resultados de condutividade e pH das soluções após tratamento.

Tabela 5 – Análises físico-químicas do efluente bruto e após tratamento com hidróxido de sódio e com sulfeto de sódio

	Efluente Bruto janeiro de 2010	Após trat. com hidróxido de sódio	Após trat. com sulfeto de sódio
pH a 20°C	0,04	6,99	7,62
Condutividade (mS/cm) a 25°C	101,90	98,60	94,91

Foram consumidos 17 gramas de hidróxido de sódio P.A. em pastilhas e 22 gramas de sulfeto de sódio P.A. até que as soluções (250 mL cada) atingissem o pH indicado na Tabela 5.

Após tratamento, as soluções foram decantadas por 24 horas apresentando o aspecto indicado nas Figuras 6 e 7.

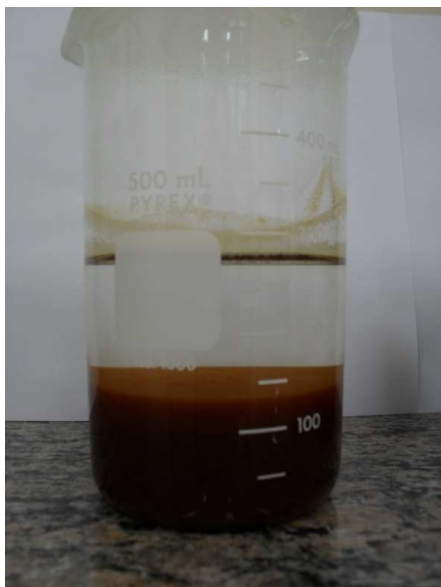


Figura 6 – Efluente após tratamento com hidróxido de sódio



Figura 7 – Efluente após tratamento com sulfeto de sódio

O sobrenadante de cada uma destas soluções foi analisado para verificação dos elementos químicos e os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise química do efluente após tratamento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio

Parâmetro (mg/L)	Efluente Bruto (jan. de 2010)	Após trat. com hidróxido de sódio	Após trat. com sulfeto de sódio
Ag	1,09	0,84	0,015
Al	238,60	0,046	0,072
BA	< 0,014	< 0,014	< 0,014
Be	0,49	< 0,0009	< 0,0009
Bi	0,91	0,28	0,34
Ca	0,76	0,46	0,70
Cd	0,029	< 0,002	< 0,002
Co	0,42	< 0,004	< 0,004
Cr	33,24	< 0,003	< 0,003
Cu	104,10	0,069	< 0,002
Fe	885	0,15	0,15
Li	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mg	3,34	0,81	2,09
Mn	9,76	0,58	0,025
Mo	3,55	< 0,013	0,070
Na	1,93	2306	2309
Nb	0,14	< 0,005	< 0,005
Ni	13,00	< 0,081	0,59
P	1,38	0,030	0,30
Pb	4,03	< 0,020	< 0,020
Si	0,60	< 0,006	< 0,006
Sr	< 0,008	< 0,008	< 0,008
Sn	0,84	< 0,009	0,39
Ti	0,16	< 0,002	< 0,002
V	0,37	< 0,003	< 0,003
W	1,75	< 0,011	< 0,011
Zn	434,40	2,90	1,33
Zr	0,045	< 0,002	< 0,002
Dureza	15,65	4,48	10,35

Com base nos resultados da Tabela 6, foram calculadas as taxas de remoção de cada um dos elementos e os resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 – Taxa de remoção de metais do efluente após tratamento e decantação por 24 horas

Parâmetro	Taxa de remoção (%)	
	Após adição de hidróxido de sódio	Após adição de sulfeto de sódio
Ag	22,94	98,62
Al	99,98	99,97
Be	99,82	99,82
Bi	69,23	62,64
Ca	39,47	7,89
Cd	93,10	93,10
Co	99,05	99,05
Cr	99,99	99,99
Cu	99,93	100,00
Fe	99,98	99,98
Mg	75,75	37,43
Mn	94,06	99,74
Mo	99,63	98,03
Nb	96,43	96,43
Ni	99,38	95,46
P	97,83	78,26
Pb	99,50	99,50
Si	99,00	99,00
Sn	98,93	53,57
Ti	98,75	98,75
V	99,19	99,19
W	99,37	99,37
Zn	99,33	99,69
Zr	95,56	95,56
Dureza	71,37	33,87

A taxa de remoção de prata foi maior com sulfeto de sódio. Apesar do teor de prata no efluente antes do tratamento ainda estar abaixo do limite permitido para descarte de acordo com o artigo 19-A do Decreto 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), estava bem próximo do valor máximo.

O cádmio não era um problema nesta solução especificamente, pois estava bem abaixo do limite máximo permitido para descarte de acordo com a legislação, mesmo assim foi reduzido até abaixo do limite de detecção do método após os tratamentos.

O cromo, por ser um elemento crítico na composição deste efluente, foi observado com atenção e sua remoção foi próxima a 100% permitindo que seu teor ficasse abaixo do limite para descarte.

Assim como o cromo, o níquel é um dos elementos que mesmo não apresentando teores tão altos, frequentemente apresenta teores acima do máximo permitido para descarte. A remoção foi mais eficiente com hidróxido de sódio, porém a remoção acima de 95% com sulfeto de sódio indica que com ambos os reagentes seu teor ficou abaixo do limite para descarte.

A remoção do cobre pode ser considerada eficiente se compararmos a quantidade inicial deste elemento e seu teor nas duas soluções resultantes dos tratamentos. A remoção foi maior com sulfeto de sódio, porém com hidróxido de sódio a taxa foi de 99,93% indicando que independentemente do reagente utilizado, seu teor ficou abaixo do permitido para descarte.

O ferro foi outro elemento cuja eficiência de remoção foi evidente, já que é o elemento historicamente com maior teor em todos os meses amostrados e sua taxa de remoção com ambas as soluções foi bastante satisfatória.

O chumbo é mais um dos elementos que não apresentam teores altos, mas ainda assim, apresenta teores significativos em termos de descarte e após tratamento sua remoção foi igualmente eficiente com ambos os reagentes.

O estanho não era considerado um problema nesta solução, mas ainda assim, por ser um elemento controlado, é importante verificar a eficiência de sua remoção, que foi maior com o hidróxido de sódio.

Assim como o ferro, o zinco apresenta-se como um elemento crítico no efluente gerado no laboratório em estudo, pois constantemente apresenta teores muito altos. Mesmo em teor muito alto na solução inicial, foi removido a teores aceitáveis para descarte, sendo ligeiramente mais eficiente com sulfeto de sódio.

O alumínio não é um elemento que possui limite estabelecido no artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), porém é importante controlá-lo devido aos seus efeitos tóxicos. Pode-se verificar que ambos os tratamentos foram eficientes especialmente em virtude da alta concentração deste elemento na solução.

O manganês é outro elemento que apesar de também não ser controlado pelo Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), foi considerado neste estudo e sua remoção mostrou-se alta especialmente com a utilização de sulfeto de sódio.

Portanto o sulfeto de sódio foi mais eficiente na redução do teor de prata, cobre, manganês e zinco. O hidróxido de sódio foi mais eficiente na redução do alumínio, do níquel e do estanho. A mesma eficiência de redução foi observada para cádmio, cromo, ferro e chumbo.

Em relação ao lodo obtido, pode-se verificar na Tabela 8, que após filtração a vácuo das soluções e secagem dos resíduos, suas massas foram bastante semelhantes.

Tabela 8 – Massa de lodo seco após tratamento com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio

Lodo obtido com hidróxido de sódio	Lodo obtido com sulfeto de sódio
6,37g	6,29g

O sobrenadante obtido através do mesmo método de precipitação aplicado ao efluente de abril/2009 foi também analisado para verificação da redução da toxicidade.

Os resultados referentes ao controle negativo (água destilada), ao controle positivo (trifluralina) e à amostra após tratamento com hidróxido de sódio e suas diluições a 25% e 50% são demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Produção de micronúcleos em *Allium cepa* após tratamento com hidróxido de sódio

Amostras	% de MN	
	Média	Desvio Padrão
H ₂ O	0,6	0,8
Trifluralina	2	0,05
Amostra 100%	1,7	2,3
Amostra 50%	1,3	1,1
Amostra 25%	1	1,6

A Figura 8 mostra uma comparação entre todos os resultados obtidos (amostra e controle positivo e negativo) no efluente bruto e após tratamento com hidróxido de sódio.

O tratamento com hidróxido de sódio reduziu significativamente ($p < 0,05$) a porcentagem de MN nas três concentrações testadas, porém a amostra bruta permanece mutagênica quando comparada ao controle positivo (trifluralina).

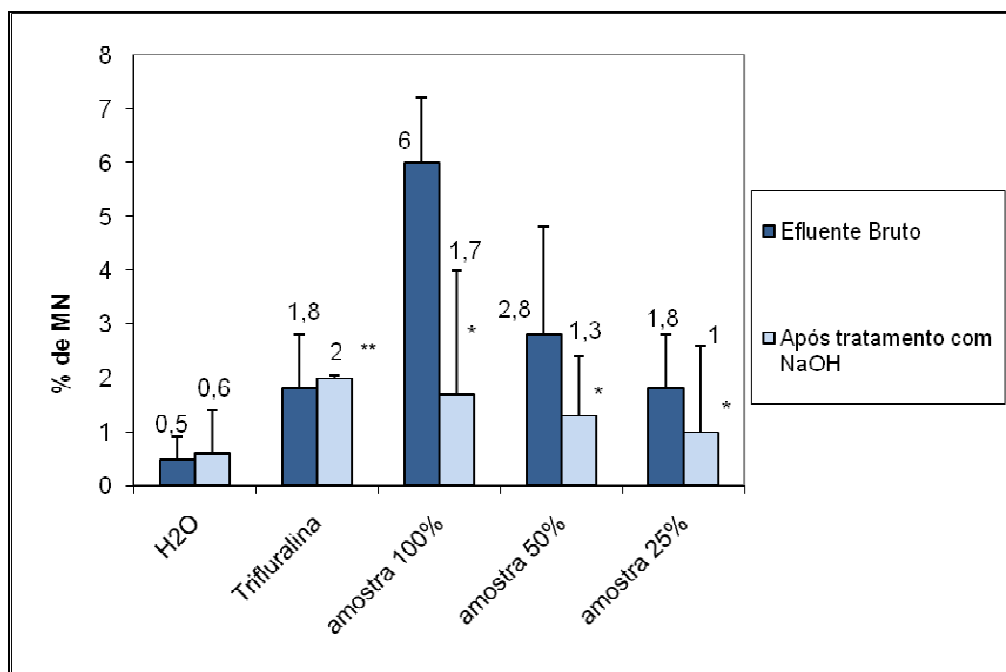


Figura 8 – Produção de micronúcleos em *Allium cepa* antes e após tratamento com hidróxido de sódio

* valor do tratamento estatisticamente significativo ($p < 0,05$) em relação ao controle negativo

** valor do controle positivo estatisticamente significativo ($p < 0,05$) em relação ao controle negativo

Os resultados referentes ao controle negativo (água destilada), ao controle positivo (trifluralina) e à amostra após tratamento com sulfeto de sódio e suas diluições a 25% e 50% são demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Produção de micronúcleos em *Allium cepa* após tratamento com sulfeto de sódio

Amostras	% de MN	
	Média	Desvio Padrão
H ₂ O	0,6	1
Trifluralina	2	1
Amostra 100%	2	0,6
Amostra 50%	1,7	1,1
Amostra 25%	1,6	0,5

A Figura 9 mostra uma comparação entre todos os resultados obtidos (amostra e controle positivo e negativo) no efluente bruto e após tratamento com sulfeto de sódio.

O tratamento com sulfeto de sódio promoveu redução significativa da porcentagem de micronúcleos na amostra a 100% e a 50% ($p < 0,05$), mas não a 25%. Apesar da redução, a amostra bruta permaneceu tão mutagênica quanto o controle positivo (trifluralina).

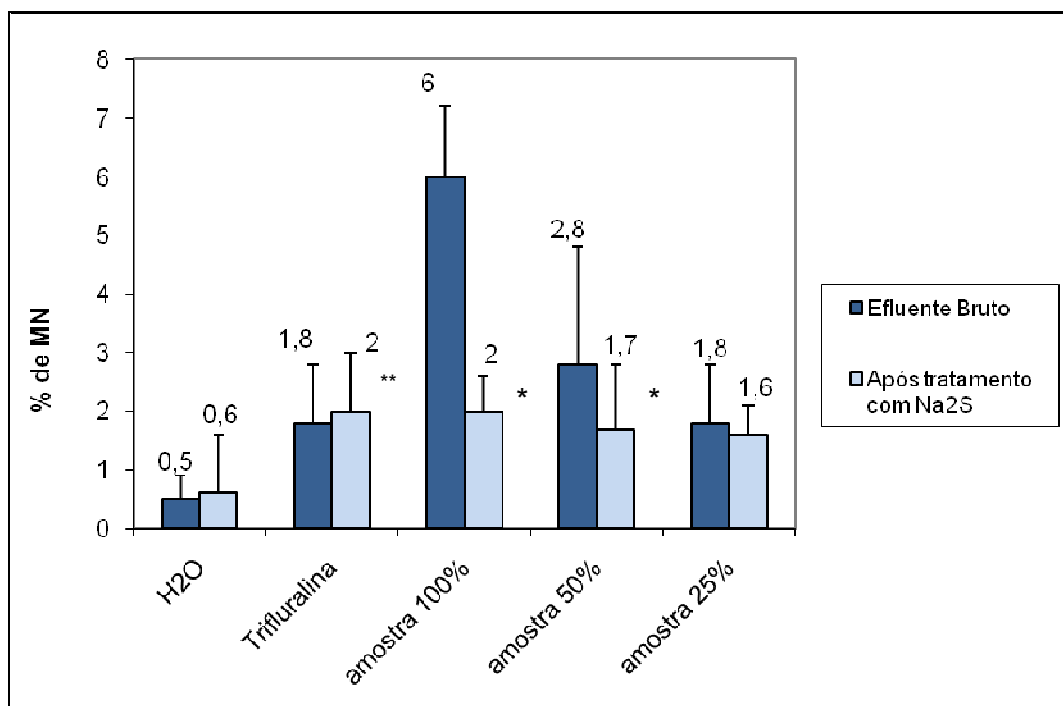


Figura 9 – Produção de micronúcleos em *Allium cepa* antes e após tratamento com sulfeto de sódio

* valor do tratamento estatisticamente significativo ($p < 0,05$) em relação ao controle negativo

** valor do controle positivo estatisticamente significativo ($p < 0,05$) em relação ao controle negativo

O tratamento com hidróxido de sódio também apresentou uma relação linear na dose-resposta, como pode-se verificar através da Figura 10.

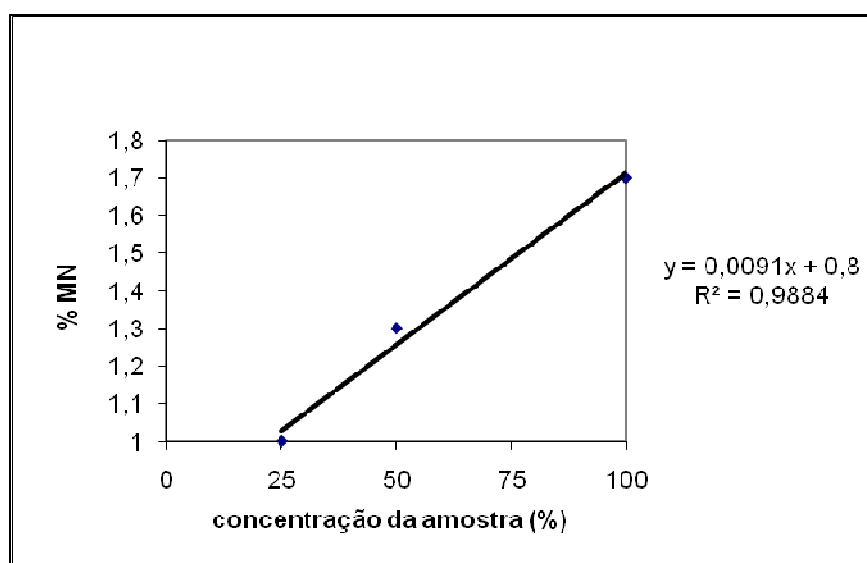


Figura 10 - Relação dose-resposta para tratamento com hidróxido de sódio

7 Discussão

Dentre os problemas ambientais que entraram no cenário público internacional a partir da década de 70, um dos que mais vem se destacando é a crescente poluição química e seus impactos sobre a qualidade da água, ar, solo e alimentos em várias regiões do planeta e o reconhecimento científico dos chamados riscos ecológicos globais a ela associados, que formam parte determinante e condicionante do processo saúde-doença (SEGURA-MUÑOZ, 2002).

Há várias razões para que se proteja o corpo receptor dos efeitos da poluição. A proteção da saúde pública é o principal alvo, adotando-se medidas para evitar que a população das regiões de jusante adquira doenças de veiculação hídrica, através de contaminação direta ou indireta. Não menos importantes, contudo, são as razões ecológicas, isto é, a manutenção do corpo receptor em condições favoráveis à vida animal e vegetal, evitando a sua degradação. Não obstante as justas e necessárias preocupações já discutidas, de grande apelo são as razões econômicas, já que a água é um bem natural utilizado em inúmeras atividades econômicas e um elevado grau de poluição pode obrigar a um tratamento de água muito caro e ainda há as razões legais, cujas normas instituem padrões de qualidade de água e de lançamento de efluentes, que devem ser rigorosamente obedecidos. Finalmente apontam-se as razões individuais, representadas pelas necessidades das empresas ou instituições que pretendem se enquadrar em normas ambientais e que para este objetivo, necessitam obrigatoriamente atender à legislação e promover a melhoria contínua de seus processos (FERREIRA, 2009).

No caso do laboratório envolvido neste trabalho, todas as razões apresentadas acima devem ser consideradas importantes e outra ainda deve ser incluída, a conscientização sobre o papel de laboratórios de análises na área química como agentes poluidores e sua possível contribuição na prevenção dos problemas ambientais. Estes laboratórios devem ser veículos de conscientização ao mostrar sua preocupação com a destinação e tratamento adequado de seus próprios efluentes.

Vários trabalhos já ressaltam a preocupação crescente de instituições de ensino e pesquisa em gerenciar corretamente seus resíduos de maneira geral (não somente de seus resíduos líquidos), especialmente por razões ambientais e por

reconhecer seu papel na importância da conscientização de alunos e funcionários (JARDIM, 1998; ALBERGUINI et al., 2003; TAUCHEN e BRANDLI, 2006; IMBROISI et al., 2006).

Quanto à produção de resíduos líquidos, especialmente em relação ao tratamento de efluentes laboratoriais com pequenos volumes gerados, há algumas outras experiências que são descritas a seguir.

Afonso et al. (2003) desenvolveram uma rotina de tratamento dos resíduos laboratoriais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para resíduos contendo metais, utilizaram reação de precipitação com hidróxido de sódio (NaOH), seguido de acerto de pH variando entre 7 (para bário e estrôncio) e 14 (para berílio). É importante destacar que os resíduos tratados neste trabalho eram variados, provenientes de experimentos realizados em quatro disciplinas diferentes e contendo além dos metais, diferentes ânions (cloreto, carbonato, fluoreto, iodeto, brometo, nitrato e outros). Devido à complexidade da combinação entre os metais e estes ânions e também devido ao interesse no reaproveitamento de alguns elementos como ouro e platina, após acerto de pH com NaOH, processos complementares foram utilizados, que variaram conforme o elemento a ser recuperado.

Em Uberlândia, na Faculdade de Engenharia Química, Alves et al. (2005), investigaram o tratamento dos efluentes gerados nos laboratórios e verificaram que após acerto de pH a 6,5 com NaOH 40% os teores de mercúrio, cromo total, cobre, prata, ferro total, alumínio e fósforo foram reduzidos em uma taxa entre 63,9% (para o cobre) e 98,5% (para a prata).

O tratamento dos efluentes gerados em laboratórios acadêmicos de análises químicas foi estudado por Benatti et al. (2003). Neste trabalho, a proposta foi a utilização de um reator em batelada sequencial, porém antes da operação do reator, o processo preliminar incluiu a precipitação com hidróxido de sódio (30%) até pH 8, em processo semelhante ao utilizado neste trabalho.

Além dos estudos já mencionados, o Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas divulga suas Normas de Gerenciamento de Resíduos Químicos (UNICAMP, 2005), onde estabelecem entre outras providências que os resíduos contendo metais pesados devem ser precipitados na forma de hidróxidos, corroborando com nossas observações.

Dentre as características dos efluentes, independente de sua natureza, algumas variáveis físico-químicas são consideradas para sua caracterização e consequente avaliação de impactos. Os cátions de metais pesados, mesmo em concentrações reduzidas, uma vez lançados num corpo receptor, ao atingirem as águas de um estuário sofrem um efeito denominado de “amplificação biológica”. Este efeito ocorre em virtude destes compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos e, portanto, quando são armazenados, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (RUPP, 1996).

O presente trabalho dedicou especial atenção à caracterização da composição inorgânica, sobretudo o conteúdo em metais do efluente. Também foram considerados alguns parâmetros físico-químicos relacionados ou interferentes com esta composição.

Entre os metais detectados, os teores de prata foram elevados em três dos sete meses avaliados (fevereiro, março e abril de 2009), conforme pode-se observar na Tabela 3. Isso ocorreu devido à análise de amostras constituídas de ligas com elevado teor deste elemento especificamente neste período. Apesar de não ser uma análise de rotina, a prata é um elemento que está presente em algumas amostras analisadas, especialmente as oriundas de arames utilizados para solda, que são eventualmente analisados para verificação da conformidade de sua composição. Apesar de nem todos os meses amostrados apresentarem resultados acima do permitido, em todos eles a prata foi detectada. Considerando-se que este é um elemento que merece grande atenção devido à sua toxicidade mesmo em baixas concentrações (GORSUCH et al., 2003), o monitoramento de sua quantidade no efluente gerado deve ser cuidadoso.

A recuperação da prata também é um fator que merece atenção, sobretudo devido ao fato deste elemento ser nobre e possuir um valor comercial considerável. De acordo com AFONSO et al. (2003), um processo eficiente para recuperação da prata em efluentes é sua precipitação com hidróxido de sódio até pH 8 a 9, neutralização com ácido clorídrico, adição de ácido nítrico concentrado ao resíduo sólido (sob aquecimento) até obtenção de um resíduo branco e fosco (cloreto de prata), seguida de sua redução completa com metabissulfito de sódio sólido e centrifugação.

Em virtude das dificuldades encontradas na recuperação, este processo somente seria viável caso a quantidade de metal a ser recuperada fosse relativamente alta, o que não foi o caso de acordo com o encontrado nos meses analisados. No mês de maior concentração, a prata estava presente com 35,26 mg/L. Considerando o volume de efluente gerado naquele mês, a quantidade de prata no efluente era pouco menos de 180 mg.

O cádmio não foi um fator preocupante em relação à sua quantidade no efluente analisado. Seus teores se apresentaram dentro dos limites aceitáveis para descarte nas sete amostragens para caracterização (Tabela 3). Também na amostra do efluente utilizado para verificação da eficiência de remoção dos metais, seu valor foi igualmente baixo, como pode-se verificar na Tabela 6. Foi portanto, considerado um elemento que não exige controle rigoroso em relação ao tipo de amostra analisada pelo laboratório em estudo.

O cromo é um metal que ocorre naturalmente e pode formar uma grande variedade de compostos altamente tóxicos (WHO, 1998). Uma de suas aplicações é justamente na produção de ligas metálicas (principal objeto de análise do laboratório em estudo). Entre estas ligas, destaca-se sua alta concentração em aços inoxidáveis, além de sua presença em menor proporção (até 1%) em outros aços e ligas de alumínio. Estes dados explicam sua elevada concentração, em níveis preocupantes em todos os meses avaliados. Por isso, é desejável neste caso, que um eficiente processo de remoção deste metal seja implementado para tratamento do efluente, previamente ao seu descarte no corpo coletor.

Assim como o cromo, o níquel é outro elemento encontrado em grande quantidade no aço inoxidável e em ligas similares, o que explica seus altos teores nas amostras analisadas. Pode-se observar inclusive, certa proporcionalidade entre os elementos cromo e níquel, nas amostras avaliadas neste estudo, através da Figura 3. Sua presença no efluente é preocupante, pois trata-se de um elemento capaz de formar alguns compostos comprovadamente carcinogênicos, de acordo com a EPA (GABALLAH e KILBERTUS, 1998), sendo responsável inclusive, pelo desenvolvimento de câncer ocupacional no homem (WAALKES e MISRA, 1996; WAALKES, 2000; PESCH et al., 2000; HU et al., 2002).

O cobre, apesar de ser um elemento essencial ao metabolismo e atividades enzimáticas, deve ter sua quantidade monitorada, já que em grandes quantidades

pode ser tóxico. Uma de suas aplicações na indústria metalúrgica é na produção de ligas com altos teores deste metal, como o bronze, o latão ou mesmo o cobre eletrolítico (com pureza acima de 99%). Além disso, este metal também está presente em algumas amostras de aço ou ferro fundido, em menores proporções. Desta forma, os elevados teores de cobre encontrados em todos os meses amostrados (Tabelas 3 e 6), devem-se ao fato de vários tipos de ligas deste metal serem analisados mensalmente. A diferença entre os valores encontrados (que em alguns meses ultrapassaram 200 mg/L) e seu limite para descarte (1,5 mg/L) mostra que este metal é um elemento que necessita sofrer redução na sua concentração previamente ao seu descarte.

A ampla e variada utilização e aplicação do ferro em ligas metálicas, faz com que, em sua forma solúvel, este seja o elemento com maior limite para descarte previsto no Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976). Porém, mesmo com este limite relativamente alto em relação aos outros elementos, o ferro é um dos elementos mais críticos no efluente analisado, pois foi encontrado em alta concentração em todos os meses. O menor teor deste elemento entre as amostragens realizadas foi 387,4 mg/L (março de 2009), chegando a ficar acima de 1000 mg/L em seis dos sete meses amostrados (Tabela 3). O fato deste elemento ser a base para ligas de aço e estar presente em várias outras ligas, seja de alumínio, cobre ou zinco, torna extremamente importante o controle constante de seus teores e sobretudo, torna necessária também sua redução a níveis aceitáveis, por meio de tratamento prévio adequado. Isto porque, considerando-se a natureza do trabalho realizado pelo laboratório em estudo, dificilmente este elemento ficará em níveis aceitáveis para descarte sem pré-tratamento.

O chumbo também está presente em várias ligas metálicas, principalmente em ligas de cobre como o bronze (em alguns casos na proporção de 10%) e, em menores proporções, em amostras de latão e aço. Por ser um elemento que não é a base de nenhuma das ligas analisadas pelo laboratório em estudo, seus teores são mais baixos se comparados aos do ferro, cobre ou zinco (em todos os meses seu teor ficou abaixo de 10 mg/L, conforme Tabela 3). Contudo, mesmo em teores mais baixos em relação a outros elementos, o fato de ter apresentado valores acima dos especificados em seis dos sete meses amostrados evidencia a necessidade de controle deste elemento.

Em três dos sete meses avaliados (Tabela 3), o estanho ficou abaixo do limite para descarte por se tratar de um elemento presente apenas eventualmente nas ligas analisadas. Este é um elemento que deve ser observado pontualmente apenas nos meses em que ligas ricas neste elemento forem analisadas.

O zinco é um elemento essencial em baixas concentrações, porém em altas concentrações torna-se tóxico (ZENG et al., 2009). É um elemento fortemente absorvido nas reações que acontecem no solo (BARCELOUX, 1999a). Esta toxicidade comprovada destaca a necessidade de controle rigoroso do teor de zinco no efluente a ser descartado. No caso do laboratório em estudo, esta necessidade é ainda maior, pois assim como o ferro, o zinco é a base de uma das ligas mais analisadas pelo laboratório em estudo, compondo mais de 90% desta liga. Por esta razão, em todos os meses considerados nesta análise (Tabelas 3 e 6), sua concentração ficou acima de 300 mg/L, um valor muito acima do máximo permitido para descarte segundo o artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976).

O alumínio não apresenta limite especificado na legislação, porém foi um elemento considerado neste estudo. Por ser mais uma das matrizes utilizadas nas ligas analisadas pelo laboratório e sendo um elemento recorrente nestas análises, sua quantidade na composição do efluente deve ser considerada, já que possui efeito comprovadamente tóxico sobre a vegetação e também sobre seres vivos (SANTOS, 2004). De fato, de acordo com SANTOS (2004), o alumínio pode ser a causa de osteomalácia em humanos e há estudos relacionando este elemento à doença de Alzheimer. Portanto, estas evidências de alta neurotoxicidade já o recomendam como um elemento passível de controle, neste caso, mesmo não possuindo especificação máxima para descarte de acordo com o Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976). A detecção de teores acima de 100 mg/L em seis dos meses amostrados, incluindo o mês utilizado como referência para teste de remoção dos metais (janeiro de 2010), corroboram para esta conclusão (conforme Tabelas 3 e 6).

O manganês também não possui limite especificado pelo Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), porém foi considerado neste estudo por sua possível toxicidade (NASCIMENTO et al., 2006). No efluente analisado, o manganês apresentou teores que atingem quase 20 mg/L, como pode-se observar na Tabela 3. Estes teores de manganês se justificam por sua presença prevalente em amostras de aço, sendo esta uma de suas maiores aplicações (CETESB, 2010). Apesar de ser um componente essencial como microelemento em processos fisiológicos animais

(NASCIMENTO et al., 2006) e de seus compostos serem enquadrados na categoria D pela *Agency for Research on Cancer* (não carcinógeno humano) (ATSDR, 2000), vários trabalhos já demonstram seus efeitos tóxicos à saúde (WHO, 1981; BARCELOUX, 1999b; WHO, 1999; HSDB, 2000).

A partir da análise e quantificação de elementos metálicos realizada, ficou evidente que os elementos mais críticos coincidem exatamente com alguns dos elementos listados em normas e que têm seus limites máximos estabelecidos no Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976) como cromo, cobre, ferro, níquel e zinco. As amostras do efluente analisado apresentaram teores de alguns metais bem acima dos limites especificados por este mesmo Decreto. Os elementos ferro e zinco se mostraram especialmente importantes por apresentarem níveis altos em todos os meses analisados. Além disso, o efluente coletado apresentou-se no limite de acidez, característica que favorece a solubilização de metais e pode ter contribuído ainda para os resultados de toxicidade observados.

Os parâmetros físico-químicos considerados foram, portanto aqueles que poderiam se relacionar ou interferir com os elementos metálicos, principal foco do presente estudo.

O pH afeta diretamente os ecossistemas aquáticos já que a presença dos metais pesados neste ambiente pode acontecer em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos, formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas, retidos no sedimento ou incorporados à biota e, esta variedade de formas de atuação depende especialmente das condições de temperatura e pH (FEEMA, 1992). Além disso, este parâmetro também influencia significativamente os processos de tratamento de água e efluentes, pois um pH extremamente ácido favorece a solubilização de metais (CETESB, 2010), o que pode contribuir, por exemplo, para sua permanência e toxicidade. O pH é também importante na qualidade da água, uma vez que águas com baixos valores de pH tendem a ser corrosivas, acarretando danos aos equipamentos e tubulações, enquanto águas com valor elevado de pH tendem a formar incrustações, o que na indústria poderia acarretar danos em especial, às caldeiras (DI BERNARDO et al., 2002).

No caso do efluente em estudo, pode-se observar que o pH é um parâmetro especialmente importante, pois apresentou-se extremamente ácido (seu valor máximo ficou em 0,1 nos sete meses amostrados, conforme Tabela 2), fato que por

si só, já impõe a necessidade de tratamento prévio para descarte deste efluente. Além dos impactos que o descarte de um efluente com pH ácido causa, este é um parâmetro controlado pelo Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), cujo limite estabelece valor entre 6 e 10.

Apesar da falta de especificação no Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976) para o parâmetro condutividade, o valor acima de 100 mS/cm (Tabela 2) encontrado em cinco das sete amostras, é coerente com os altos teores de íons (a água destilada produzida no laboratório em estudo apresenta condutividade de 3 μ S/cm), especialmente os metálicos, presentes nas amostras. Este dado isoladamente não fornece informações qualitativas, mas aponta para a necessidade de controle e verificação da natureza destes íons, sua potencial toxicidade e consequente impacto ao corpo receptor desta emissão.

Como fonte geradora de resíduo líquido, laboratórios como o representado neste estudo devem preocupar-se com seu descarte à luz de rigorosos critérios. No presente caso, o volume de efluente gerado mensalmente (variando de cinco a dezesseis litros) indica a princípio, ser econômica e operacionalmente inviável a instalação de uma estação de tratamento de efluentes e que soluções em menor escala devem ser privilegiadas. O pequeno volume gerado já é determinante da preocupação do laboratório em trabalhar com métodos em micro-escala, o que consequentemente reduz a quantidade de amostra a volumes mínimos.

A dureza foi considerada como uma combinação dos resultados de cálcio e magnésio. Sua importância se relaciona à formação de incrustações nas tubulações que poderiam ocorrer caso este efluente viesse a ser descartado diretamente (VALLE et al, 2007). De acordo com Nascimento et al. (2007) a formação de crostas de sais em tubulações, chuveiros, aquecedores, dentre outras instalações hidráulicas, é um problema frequentemente observado em situações em que a água transportada pela instalação apresenta elevados teores de cálcio e magnésio dissolvidos. Além das incrustações, quando água rica em cálcio e magnésio é usada em equipamentos como caldeiras, provoca deterioração e perda na eficiência da transmissão de calor (ANDRADE e MACÊDO, 1996; MACÊDO, 2004).

Macêdo (2004) classifica a água em função dos níveis de dureza da seguinte forma: água mole com teores menores que 50 mg de CaCO_3 / L; água de dureza moderada com teores entre 50 e 150 mg de CaCO_3 / L; água dura com teores entre 150 e 300 mg de CaCO_3 / L e água muito dura com teores acima de 300 mg de

CaCO₃/ L. No caso das amostras analisadas neste trabalho, todas apresentaram dureza abaixo de 50 mg/L (conforme Tabela 3), podendo ser consideradas “água mole”, indicando que este não é um parâmetro crítico para este efluente especificamente.

Quanto ao potencial tóxico, os protocolos de ensaios biológicos (testes de toxicidade aguda e de genotoxicidade) são obrigatórios para descargas de efluentes em alguns países, enquanto que em outros, somente as características físicas e químicas são obrigatórias (BERTOLETTI, 1990). Baixos níveis de toxicidade aguda são detectados em efluentes que são descartados, mesmo após um eficiente tratamento secundário. (AHTIAINEN et al., 1996; DIZER et al., 2002). Por estarem os agentes tóxicos, quase sempre em concentrações muito reduzidas ou serem de caráter químico desconhecido, os biotestes para monitoração poderiam ser muito úteis (PESSALLA et al., 2004).

A questão da toxicidade dos metais pesados não se limita à sua absorção direta pelo homem ou pelos animais. Estes compostos podem ficar retidos no solo, serem absorvidos pelas plantas e assim, serem incorporados às cadeias tróficas (SEGURA-MUÑOZ, 2002). Em relação à presença de metais, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação. Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos (FELLENBERG, 1980; ATANASSOVA, 1995; GONG e DONAHOE, 1997; AGUIAR et al., 2002).

Os ensaios de toxicidade constituem uma forma de biomonitoramento ativo, pois neles são utilizados organismos-teste, definidos por Raya-Rodriguez (2000) como indivíduos padronizados e cultivados em laboratório, que podem fornecer indicações sobre as condições de um ecossistema frente à presença de impacto ambiental. Sua utilização fundamenta-se na exposição dos organismos-teste, representativos do ambiente aquático, a várias concentrações de uma ou mais substâncias, ou fatores ambientais, durante um determinado período de tempo (GHERARDI-GOLDSTEIN et al., 1990).

Os índices de mutagenicidade avaliados por meio da quantificação da presença de micronúcleos em células de *Allium cepa* mostram que o efluente em estudo antes do tratamento, mesmo diluído a 50% apresentou atividade mutagênica

que foi significativamente maior que a do controle positivo com trifluralina, um conhecido pesticida classificado como possível carcinógeno humano (USEPA, 1993) e que tem efeito tóxico relativamente alto em organismos aquáticos (CHELME-AYALA et al., 2010). A trifluralina é um agente que promove danos causando descontrole na divisão celular. Este excesso de material genético tende a ser eliminado do núcleo causando a formação de micronúcleos (FERNANDES et al., 2007).

As raízes expostas apresentaram estruturas “quebradiças” com aspecto de “vassouras” desde a concentração de 100% até a de 25% com grau de danificação diretamente proporcional às suas concentrações.

Ficou evidente a partir dos resultados apresentados, não ser possível o descarte deste efluente sem um tratamento prévio, que elimine ou reduza a carga metálica até níveis aceitáveis para seu lançamento.

Em relação ao tratamento prévio do efluente, optou-se pela solução mais simples em relação ao custo e em relação à aparelhagem envolvida.

O maior problema na utilização de métodos já existentes para remoção de metais é sua concentração nas soluções estudadas, as quais atingem níveis que normalmente não ultrapassam 200 mg/L (LEE et al., 1998; MATOS e ARRUDA, 2003; YABE e OLIVEIRA, 2003; RIBEIRO et al., 2004; ZAKI et al., 2007; ANIRUDHAN e SUCHITHRA, 2008; CHATTERJEE et al., 2010) ou ficam um pouco acima deste valor (KABDASLI et al., 2009). Isto significa que podem não ser adequados ao efluente analisado neste trabalho, principalmente em relação ao ferro e ao zinco (que estão presentes em concentrações bastante altas) e também ao cobre e ao alumínio em determinados meses.

Com base nos resultados obtidos de metais e no volume mensal de efluente gerado, optou-se por testar a eficiência de um método simples, utilizando os reagentes hidróxido de sódio ou sulfeto de sódio, por meio do acerto de pH. O processo envolveu neutralização da solução e precipitação dos metais mais críticos de modo a minimizar sua quantidade para níveis aceitáveis pela legislação.

Os dois reagentes (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) apresentaram resultados satisfatórios, como pode-se verificar na Tabela 7, demonstrando a possibilidade de se optar indiferentemente por qualquer um dos dois reagentes para

redução dos metais no efluente a níveis aceitáveis para descarte de acordo com o Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976).

Como vantagem adicional, pode-se apontar a facilidade de remoção dos metais de interesse sem necessidade de acerto de pH específico para cada um, ou seja, simplesmente através do acerto de pH próximo ao neutro, todos os metais (com exceção do sódio) foram reduzidos.

Entre os resultados obtidos, os mais significativos foram aqueles que indicaram a redução acentuada de elementos como alumínio, cobre, ferro e zinco cujo teor inicial ultrapassava 100 mg/L, com a utilização de ambos os reagentes.

Pode-se apontar a redução do ferro a níveis 100 vezes inferiores à concentração máxima para descarte como um indicador da eficiência de ambos os métodos.

Além disso, o alumínio com concentração acima de 200 mg/L foi reduzido a teores inferiores a 0,1 mg/L e o cromo, apesar de não apresentar alto teor como outros elementos, foi reduzido a níveis inferiores ao limite de detecção do método (0,003 mg/L).

Entre os elementos avaliados, alguns apresentaram melhor taxa de remoção com a utilização de sulfeto de sódio. São eles: prata, cobre, manganês e zinco. Porém, uma desvantagem da utilização de sulfeto de sódio é o fato do sulfeto ser passível de controle pela mesma legislação considerada neste trabalho para efeitos de descarte, o Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976). O fato de solucionar o problema da redução do teor de metais não elimina o problema do excesso de sulfeto que porventura possa estar livre na solução exigindo que esta substância tenha também um tratamento antes do descarte.

No caso do cobre, a superioridade de 0,07% na taxa de remoção utilizando o sulfeto de sódio não mostrou vantagem significativa a ponto de ser desconsiderada a utilização de hidróxido de sódio para este fim. Na verdade, o teor deste elemento obtido com hidróxido de sódio (0,069 mg/L) ficou ainda muito abaixo do limite máximo para descarte de acordo com o Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976).

O manganês não possui limite estabelecido para descarte, porém com os dois agentes precipitantes, observou-se eficiência de remoção acima de 90%. Apesar do sulfeto de sódio mostrar-se mais eficiente, com taxa de remoção acima de 99%, a remoção com hidróxido de sódio apresentou eficiência acima de 94%, o que foi suficiente para reduzir este elemento a níveis abaixo de 1 mg/L.

De acordo com Rizzo e Leite (2004), as principais desvantagens na utilização do sulfeto referem-se exatamente ao elevado custo com reagentes, às concentrações residuais de íons sulfeto presentes no efluente tratado e à emissão de gás sulfídrico para a atmosfera.

Na verdade, o sulfeto possui toxicidade que se refere principalmente à facilidade com que pode ser convertido em gás sulfídrico (H_2S), mais tóxico que cianeto (CN). Apesar disso, sua eliminação é simples e pode ser feita através da oxidação com agentes apropriados, por exemplo, peróxido de hidrogênio (AFONSO et al., 2003).

A eficiência de precipitação em pH mais baixo é uma das vantagens apontadas na utilização do sulfeto (BIJMANS et al., 2009), a, porém no caso do efluente em estudo, este fato não é muito vantajoso, já que para efeitos de descarte, o pH deve estar em níveis próximos ao neutro (acima de 6). Portanto, o pH mais baixo utilizado para precipitação deve, de qualquer maneira ser ajustado antes do descarte, compensando os valores mais baixos utilizados na precipitação. Por esta razão também, os testes não foram realizados em diferentes valores de pH, já que bons resultados foram obtidos em valores de pH próximos a 7.

Como vantagem na utilização de hidróxidos na precipitação, pode-se citar a eficiência elevada de remoção de metais, na faixa de 94 a 99%, que são obtidas no tratamento de despejos contendo íons de cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco (PALMER et al., 1988).

Em relação ao zinco, a diferença entre a taxa de remoção comparando-se os dois métodos é 0,36%, com ligeira vantagem para a utilização de hidróxido de sódio. Considerando a concentração inicial deste elemento na solução (434,4 mg/L), pode-se verificar a eficiência dos dois métodos, que conseguiram reduzir o teor a níveis inferiores a 5,0 mg/L, limite máximo para descarte de acordo com o artigo 19-A do Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976).

O níquel também foi reduzido a níveis abaixo de seu limite de detecção com o uso de hidróxido de sódio e mesmo sendo outro elemento que nesta amostragem não apresentava valores tão altos, ainda assim estava acima de 6 vezes do valor máximo permitido para descarte.

O chumbo ligeiramente superior ao valor máximo para descarte foi reduzido a teores abaixo do limite de detecção do método com ambos os reagentes e o estanho, apesar de ainda no efluente inicial estar dentro do limite para descarte,

também foi reduzido a teor abaixo do limite de detecção, ficando abaixo de 0,009 mg/L com a utilização de hidróxido de sódio.

Em relação aos outros parâmetros analisados, a remoção foi mais alta com hidróxido de sódio em alguns casos e em outros a eficiência foi a mesma com os dois reagentes.

As altas taxas de remoção descritas por Palmer et al. (1988) foram comprovadas neste trabalho, através dos resultados obtidos com hidróxido de sódio para os elementos citados em seu estudo (cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco). Com exceção do cádmio (que apresentou taxa de remoção de 93,10%), todos os elementos citados apresentaram taxas de remoção acima de 94%.

A massa de lodo obtido tanto com a utilização de hidróxido de sódio quanto com a utilização de sulfeto de sódio foi semelhante, com uma diferença de pouco mais de 1% entre elas. Este parâmetro portanto, também mostra a similaridade entre os dois reagentes para o tratamento do efluente considerado neste trabalho, com ligeira vantagem para o sulfeto de sódio, que apresentou massa 1,25% inferior à obtida com hidróxido de sódio.

Ao comparar a atividade mutagênica do efluente bruto com o mesmo efluente após os tratamentos para precipitação de íons metálicos, houve consistente e estatisticamente significativa redução do efeito após tratamento. Em trabalho de Silva et al. (2009), foi observada significativa redução da atividade mutagênica do efluente industrial de uma indústria metalúrgica após o seu tratamento com EDTA, conforme recomendação do procedimento de AIT (Fase I). Em conjunto, estes dados corroboram a participação causal dos elementos metálicos no efeito tóxico. (SEDMAN et al., 2006; GICHNER et al., 2008; MAGDALENO et al., 2008; ASAKURA et al., 2009; YADAV e TRIVEDI, 2009; SHAIK e JAMIL, 2009; VILLATORO-PULIDO et al., 2009).

A redução da toxicidade também foi evidente com o uso de ambos os reagentes nas três concentrações consideradas, porém apesar desta redução, foi evidente também o fato de que na concentração de 100%, mesmo após tratamento com ambos os reagentes, a mutagenicidade da amostra não difere do controle positivo com trifluralina.

Foi sugerida por Printes (2000) a inclusão de parâmetros biológicos associados aos parâmetros físico-químicos ao fazer uma análise crítica da

classificação brasileira de qualidade das águas estabelecidas pela Resolução CONAMA n°357/2005 (BRASIL, 2005). Bassoi et al. (1990) apontam que o monitoramento biológico complementa os procedimentos já adotados através do monitoramento químico. Outros autores também ressaltam a importância da realização de ambos os tipos de monitoramento para uma completa avaliação dos efeitos resultantes das atividades humanas sobre o meio ambiente (ELDER, 1990; FOWLER e AGUIAR, 1991; RAVERA, 1998; VAN DER VELDE e LEUVEN, 1999).

Os resultados deste trabalho evidenciam ainda mais esta necessidade, pois mesmo estando apto para descarte de acordo com a legislação, é evidente o fato do efluente permanecer com potencial mutagênico mesmo após os tratamentos.

Através da comparação entre os dois reagentes utilizados neste trabalho para redução da concentração de metais, pode-se observar que o hidróxido de sódio apresentou uma redução maior da toxicidade em relação ao sulfeto de sódio, porém assim como na redução da concentração dos elementos químicos, a análise toxicológica também demonstrou que a utilização de ambos os reagentes é adequado para este fim.

A destinação do lodo gerado parece ser um parâmetro crítico deste manejo, já que a melhor destinação, tanto em termos econômicos quanto em termos ambientais, é o seu reaproveitamento em materiais para construção.

Infelizmente, esta não parece ser uma destinação muito rotineira, já que exige a estabilização/solidificação do resíduo e a destinação mais comum parece ser aterros industriais.

Considerando o maior volume de efluente produzido pelo laboratório em todos os meses amostrados (15,7 L), a massa de lodo seca gerada ficaria em pouco mais de 400 g. Em alguns meses este valor seria quase três vezes inferior, o que demonstra também que a destinação, mesmo para aterros não seria inviável.

Conclusão

A caracterização inicial do efluente, no que diz respeito às características físicas (pH e condutividade) e químicas (concentração de metais), indicou a impossibilidade de descarte direto deste efluente, pois apresentou alguns metais com concentração superior à concentração máxima permitida para descarte de acordo com o Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), assim como pH abaixo do limite permitido por esta mesma legislação.

Em relação à toxicidade, o efluente inicial apresentou resultados preocupantes à medida em que, mesmo diluído indicou alta toxicidade, mostrando-se compatível com as altas concentrações de metais. O efluente concentrado causou danos tão profundos às raízes que tornou difícil sua leitura.

O baixo volume de efluente produzido indicou não somente a preocupação do laboratório em estudo de já reduzir ao máximo esta produção durante as análises, mas também que propostas que privilegiem soluções mais simples devem ser consideradas, como forma de evitar investimentos com equipamentos e técnicas complexas.

Com base nestes resultados, foi utilizada uma alternativa de fácil execução, com baixo custo em relação a equipamentos, reagentes e dispensando instalações e treinamento específico para este fim.

A utilização de precipitação química com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio P.A. foi eficiente e bastante semelhante em relação à redução da concentração dos elementos químicos presentes na amostra.

Ambos os reagentes também mostraram eficiência na redução da atividade tóxica, através do simples acerto de pH até próximo ao neutro. Apesar da eficiência de ambos, a redução de atividade mutagênica foi ligeiramente maior com a utilização de hidróxido de sódio, porém não houve diferença estatisticamente significativa.

Uma das vantagens em relação ao uso de sulfeto de sódio sobre o hidróxido de sódio é a compactação do lodo formado, porém a desvantagem é que o íon sulfeto é controlado pelo Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976) e portanto, sua presença no efluente a ser descartado deve ser monitorada e controlada, causando um inconveniente e uma etapa a mais no tratamento deste efluente.

Com o uso do hidróxido de sódio, não há necessidade de tratamento subsequente (levando-se em consideração somente a questão da redução dos elementos químicos e da toxicidade).

Outra similaridade entre os reagentes utilizados é a quantidade de lodo gerado. Ambos os reagentes apresentaram resultados semelhantes em relação a este parâmetro, com uma ligeira vantagem para o sulfeto de sódio, que gerou uma massa um pouco menor de lodo.

Pode-se concluir, portanto que o objetivo traçado inicialmente foi atingido, mostrando que é possível através de técnicas simples, reduzir a toxicidade e tornar o efluente apto para descarte (em relação à sua carga de metais e toxicológica).

Entre as duas opções de reagentes avaliadas, a escolhida para este tipo de efluente especificamente é o hidróxido de sódio, por reduzir com maior eficiência a carga tóxica, reduzir de maneira satisfatória os teores dos elementos químicos avaliados e é a opção que não exige a remoção de um ânion controlado pela legislação (sulfeto), gerando um passo adicional no pré-tratamento.

Como foi observado nos resultados apresentados, o efluente após tratamento neste estudo está apto para descarte (considerando os elementos pesquisados) apresentando inclusive, resultados bem abaixo do especificado para descarte para alguns elementos, porém continua com alto potencial mutagênico.

Apesar da redução observada no potencial mutagênico, o fato das amostras 100% continuarem tão mutagênicas quanto o controle positivo com trifluralina demonstra a necessidade de bioensaios como o realizado neste trabalho, como exigência da legislação vigente para controle da poluição.

Recomendações

Uma sugestão para futuros trabalhos seria avaliar a contribuição de ânions como cloretos e nitratos no efluente do laboratório em estudo, que apesar de também não serem controlados pelo artigo 19-A do Decreto Decreto nº 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), são substâncias que estão em concentrações altas devido ao tratamento ácido (ácidos nítrico e clorídrico) dado às amostras analisadas no laboratório.

Além disso, a análise de viabilidade do reaproveitamento de alguns metais pode ser estudada, assim como uma destinação economicamente viável para o lodo produzido.

8 Referências

ABO-FARHA, S. A.; ABDEL-AAL, A. Y.; ASHOUR I. A.; GARAMON S. E. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 190-194, 2009.

ACHARY, V. M. M.; JENA, S.; PANDA K. K.; PANDA B. B. Aluminium induced oxidative stress and DNA damage in root cells of *Allium cepa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, p. 300–310, 2008.

AFONSO, J. C.; NORONHA, L. A.; FELIPE, R. P.; FREIDINGER, N. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 602-611, 2003.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AHTIAINEN, J.; NAKARI, T.; SILVONEN, J. Toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents assessed by biological toxicity tests. In: SERVOS, M.R.; MUNKITTRICK, K. R.; CAREY, J. H.; VAN DER KRAAK, G. J. (Eds.). **Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents**. Delray Beach, FL, USA: St. Lucie Press, 1996.

ALBERGUINI, L. B. A.; SILVA, L. C.; REZENDE, M. O. O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP-São Carlos – Resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em um campus universitário. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.

ALLOWAY, R.J. **Heavy Metals in Soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

ALMEIDA, J. R. **Gestão ambiental para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: Thex, 2006.

ALVES, L.C. **Caracterização e tratamento de efluentes de laboratório de análises químicas**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2002.

ALVES, L. C.; HENRIQUE, H. M.; XAVIER, A. M. F.; CAMMAROTA, M. C. Potential treatment alternative for laboratory effluents. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1650–1657, 2005.

ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1996.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 214–223, 2008.

ARAMBASIC, M. B.; BJELIC, S.; SUBAKOV, G. Acute toxicity of heavy metals (copper, lead, zinc), phenol and sodium on *Allium cepa* L., *Lepidium sativum* L. and *Daphnia magna* St.: comparative investigations and the practical applications. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 497-503, 1995.

ARNELL, N. W. Climate change and global water resources: SRES emissions and socio-economic scenarios. **Global Environmental Change**, v. 14, p. 31–52, 2004.

ASAKURA K.; SATOH H.; CHIBA M.; OKAMOTO M.; SERIZAWA K.; NAKANO M.; OMAE K. Genotoxicity studies of heavy metals: lead, bismuth, indium, silver and antimony. **Journal of Occupational Health**, v. 51, n. 6, p. 498-512, 2009.

ATANASSOVA, I. D. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. **Environmental Pollution**, v. 87, n. 1, p. 17-21, 1995.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Public Health Service. **Toxicological Profile for Manganese**, Atlanta, USA, 2000.

BADMUS, M. A. O.; AUDU T. O. K.; ANYATA B. U. Removal of lead ion from industrial wastewaters by activated carbon prepared from periwinkle shells (*Typanotonus fuscatus*). **Turkish Journal of Engineering and Environmental Science**, v. 31, p. 251–263, 2007.

BARBOSA, J. S.; CABRAL, T. M.; FERREIRA, D. N.; AGNEZ-LIMA, L. F.; de MEDEIROS, S. R. B. Genotoxicity assessment in aquatic environment impacted by the presence of heavy metals. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73 p. 320–325, 2010.

BARCELOUX, D. G. Zinc. **Clinical Toxicology**, v. 37 n. 2, p. 279-292, 1999 a.

BARCELOUX, D. G. Manganese. **Clinical Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 293-307, 1999b.

BARÓN, M.; ARELLANO, J. B.; LÓPEZ-GORGÉ, J.. Copper and photosystem II: a controversial relationship. **Physiologia Plantarum** v. 94, p. 174–180, 1995.

BASHA, C. A.; BHADRINARAYANA, N. S.; ANANTHARAMAN, N.; BEGUN, K. M. M. S. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 71-78, 2008.

BASSOI, L. J.; NIETO, R.; TREMAROLI, D. **Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**. São Paulo: CETESB, 1990.

- BENATTI, C. T. **Estudo da viabilização do tratamento dos resíduos líquidos gerados no DEQ/UEM por processo químico/biológico**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.
- BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G.; DIAS FILHO, B. P.; GASPAR, M. P. Sequencing batch reactor for treatment of chemical laboratory wastewater. **Acta Scientiarum Technology**, v. 25, n. 2, p.141-145, 2003.
- BENEDETTO, J. S.; De ALMEIDA, S. K.; GOMES, H. A.; VAZOLLER, R. F.; LADEIRA, A. C. Q. Monitoring of sulfate-reducing bacteria in acid water from uranium mines. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 1341–1343, 2005.
- BERESFORD, N. A. The transfer of Ag-110m to sheep tissues. **Science of the Total Environment**, v. 85, p. 81-90, 1989.
- BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. **Ciência e Cultura**, v. 42, p. 271-277, 1990.
- BHAGAT, M.; BURGESS, J. E.; ANTUNES, A. P. M.; WHITELEY, C. G.; DUNCAN, J. R. Precipitation of mixed metal residues from wastewater utilising biogenic sulphide. **Minerals Engineering**, v. 17 n. 7–8, p. 925–932, 2004.
- BIJMANS, M. F. M.; Van HELVOORT, P.-J.; BUISMAN, C. J. N.; LENS, P. N. L. Effect of the sulfide concentration on zinc bio-precipitation in a single stage sulfidogenic bioreactor at pH 5.5. **Separation and Purification Technology**, v. 69, p. 243–248, 2009.
- BLAIS, J. F.; DJEDIDI, Z.; CHEIKH, R. B.; TYAGI, R. D.; MERCIER, G. Metals precipitation from effluents – a review, practice periodical toxic hazard. **Radioactive Waste Management**, v. 12, n. 3, p. 135–149, 2008.
- BLASER, S. A.; SCHERINGER, M.; MacLEOD, M.; HUNGERBÜHLER, K. Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. **Science of the Total Environment**, v. 390, p. 396-409, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 do CONAMA**, Brasília, DF, 2005.
- CARITÁ, R.; MARIN-MORALES, M. A. Induction of chromosome aberrations in the *Allium cepa* test system caused by the exposure of seeds to industrial effluents contaminated with azo dyes. **Chemosphere**, v. 72, p. 722–725, 2008.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – **Variáveis de qualidade das águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>> Acesso em: 28 jan 2010.
- CHANDRA, S.; CHAUHAN, L. K. S.; MURTHY, R. C.; SAXENA, P. N.; PANDE, P. N.; GUPTA, S. K. Comparative biomonitoring of leachates from hazardous solid

waste of two industries using *Allium test*. **Science of the Total Environment**, v. 347, p. 46–52, 2005.

CHATTERJEE, S. K.; BHATTACHARJEE, I.; CHANDRA, G. Biosorption of heavy metals from industrial waste water by *Geobacillus thermodenitrificans*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 117–125, 2010.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Research**, v. 44, p. 2221–2228, 2010.

CINANNI, V.; GOUGH, I. A.; SCIUTO, A. J. A water treatment and recovery plant for highly acidic heavy metal laden effluents. **Desalination**, v. 106, p. 145-150, 1996.

CLAXTON, L. D., HOUK, V. S., HUGLES, T. J. Genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research**, v. 410, p. 237-243, 1998.

CONSTANTIN, M. J.; OWENS, E. T. Introduction and perspectives of plant genetics and cytogenetics assays. A report of the U.S. Environmental Protection Agency Gene-tox Program. **Mutation Research**, v. 99, p. 1-12, 1982.

CORNETO, E. C.; SANTOS, J. N.; ALMEIDA, L. F. **Gestão de Resíduos Químicos: Diagnóstico Preliminar dos Resíduos dos Laboratórios do Departamento de Química da UFSCar**. São Carlos, 2004.

CORREIA, T. F. V. B. C.; MASCHIO, L. R.; MARIN-MORALES, M. A.; AZEREDO-OLIVEIRA, M. T. V. Detecção de mutagenicidade do cádmio (Cd) em diferentes concentrações no organismo teste *Allium cepa*. **III Workshop de Ecotoxicologia**, v. 8, n. 2, supl. 1, 2008.

DEBELIUS, B.; FORJA, J. M.; DeIVALLS, A.; LUBIÁN, L. M. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 1503–1513, 2009.

DEMIRBAS, A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions on to modified lignin from alkali glycerol delignification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, p. 221–226, 2004.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de Tratabilidade de Água e dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**, São Carlos: RiMa, 2002.

DIZER, H.; WITTEKIND, E.; FISCHER, B.; HANSEN, P.D. The cytotoxic and genotoxic potential of surface water and wastewater effluents determined by bioluminescence, umu-assays and selected biomarkers. **Chemosphere**, v. 46, p. 225-233, 2002.

DJEDIDI, Z.; BOUDAA, M.; SOUISSIA M. A.; CHEIKHB R. B.; MERCIERA, G.; TYAGIA R. D.; BLAIS, J-F. Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge

leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1372–1382, 2009a.

DJEDIDI, Z.; KHALED, J. B.; CHEIKH, R. B.; BLAIS, J. F.; MERCIER, G.; TYAGI, R. D. Comparative study of dewatering characteristics of metal precipitates generated during treatment of monometallic solutions. **Hydrometallurgy**, v. 95, p. 61–69, 2009b.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 475–502, 2003.

DUFFUS, J.H. **Environmental Toxicology**. London: Edward Arnold, 1980.

DUNNICK, J. K.; ELWELL, M. R.; RADOWSKY, A. E.; BENSON, J. M.; HAHN, F. F.; BARR, E. B.; HOBBS, C. H. Comparative carcinogenic effects of nickel subsulfide, nickel oxide, or nickel hexahydrate chronic exposures in the lung. **Cancer Research**, v. 55, p. 5251-5256, 1995.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W., GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. (Eds.) **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.

ECCLES, H. Removal of heavy metals from effluent streams - why select a biological process? **International Biodeterioration & Biodegradation**, p. 5-16, 1995.

EI-SHAHABY, A. O.; ABDEL MIGID H. M.; SOLIMAN, M. I.; MASHALY, I. A. Genotoxicity screening of industrial wastewater using the *Allium cepa* chromosome aberration assay. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 6, p. 23-28, 2003.

ELDER, J. F. Applicability of ambient toxicity to national or regional waterquality assessment. **U. S. Geological Survey Circular**, n. 1049, 1990.

ELLIOTT, P.; RAGUSA, S.; CATCHESIDE, D. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3724– 3730, 1998.

FEEMA. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. **Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco**, Rio de Janeiro, Brasil, 1992.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. São Paulo: Ed. Pedagógica e Universitária Ltda, 1980.

FENG, D.; ALDRICH C.; TAN H. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 6, p. 623-642, 2000.

FERNANDES, T. C. C.; MAZZEO, D. E. C.; MARIN-MORALES, M. A. Mechanism of micronuclei formation in polyploidized cells of *Allium cepa* exposed to trifluralin herbicide. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 88, p. 252–259, 2007.

FERREIRA, J. A. M. **Tratamento de efluentes**. McLeod Ferreira Consultoria técnica e comercial S/C Ltda. Disponível em: <<http://www.expolabor.com.br/upload/pages/File/tratamento-efluentes-laboratorios.pdf>> Acesso em: 02 jul 2009.

FISKESJÖ, G. The *Allium* test as a standard in the environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, p. 99-112, 1985.

FISKESJÖ, G. The *Allium* test. In: Wastewater monitoring. **Environmental Toxicology and Water Quality**, v. 8, p. 291-298, 1993.

FISKESJÖ, G. The *Allium* Test II: Assesment of chemical's genotoxic potential by recording aberrations in chromosomes and cell divisions in root tips of *Allium cepa* L. **Environmental Toxicology and Water Quality**, v. 9, p. 234-241, 1994.

FOWLER, H. G.; AGUIAR, A. M. A integração da teoria ecológica na análise ambiental. In: TAUKE, S. M.; GOBBI, N.; FOWLER, H. G. (Org.) **Análise Ambiental: uma visão multidisciplinar**. São Paulo: Editora UNESP, 1991.

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**, Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FURCHNER, J. E.; RICHMOND, C. R.; DRAKE, G. A. Comparative metabolism of radionuclides in mammals. IV. Retention of silver-110m in the mouse, rat, monkey, and dog. **Health Physics**, v. 55, p. 398-401, 1968.

GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241-286, 1998.

GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; FRANCOY-CHAUSSEON, H.; THERY, P.; TRAN, T. T. M.; TLILI, M. Electrochemical water softening: principle and application. **Desalination**, v. 201, p. 150-163, 2006.

GADANO, A.; GURNI, A.; LÓPEZ, P.; FERRARO, G.; CARBALLO, M. In vitro genotoxic evaluation of the medicinal plant *Chenopodium ambrosioides* L. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 81, p. 11-16, 2002.

GARCIA, C.; MORENO, D. A.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M. L.; GONZALEZ, F. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate reducing bacteria. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 9, p. 997-1008, 2001.

GEORGE, S. G.; PIRIE, B. J. S.; CALABRESE, A.; NELSON, D. A. Biochemical and ultrastructural observations of long-term silver accumulation in the mussel, *Mytilus edulis*. **Marine Environmental Research**, v. 18, p. 255-265, 1986.

GEORGETTI, M. S.; ROCHA, O.; SALVADOR, N. N. B. Impactos tóxicos causados pelo lançamento de efluentes químicos em corpos d'água. **III Workshop de Ecotoxicologia**, Rio Claro, v. 8, n. 2, 2008.

GERBER, G. B.; LÉONARD, A.; HANTSON, P. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, p. 25–34, 2002.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A., RAMOS, M. L. L. C. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**. São Paulo: CETESB, 1990.

GICHNER, T.; ZNIDAR, I.; SZÁKOVÁ, J. Evaluation of DNA damage and mutagenicity induced by lead in tobacco plants. **Mutation Research**, v. 652, n. 2, p. 186-190, 2008.

GONG, C.; DONAHOE, R. J. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. **Applied Geochemistry** v. 12, p. 243, 1997.

GORSUCH, J. W.; KRAMER, J. R.; La POINT, T. W. Silver: environmental transport, fate, effects, and models. **Papers from Environmental Toxicology and Chemistry, 1983 to 2002**. Pensacola, FL: SETAC Press, 2003.

GOYER, R. A. Results of lead research: prenatal exposure and neurological consequences. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, p. 1050-1054, 1996.

GRAF, G. G. Tin, tin alloys, and tin compounds. In: ARPE, H.-J. (Ed.), **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A27. Weinheim: Wiley-VCH, 1996.

GRANT, W. F. The present status of higher plant bioassays for detection of environmental mutagens. **Mutation Research**, v. 310, p. 175-185, 1994.

GROVER, I.S.; KAUR, S. Genotoxicity of wastewater samples from sewage and industrial effluent detected micronucleus assays. **Mutation Research**, v. 426, p. 183-188, 1999.

HARTMANN, C. C. **Avaliação de um efluente industrial através de ensaios ecotoxicológicos e análises físicas e químicas**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 308–314, 2010.

HSDB. Hazardous Substances Data Bank. Manganese. **National Library Medicine**. Canadian Center for Occupational Health and Safety, 2000.

HSU, P.-C.; GUO, Y. L. Antioxidant nutrients and lead toxicity. **Toxicology**, v. 180, p. 33-44, 2002.

HU, J.; MAO, Y.; WHITE, K. Canadian Cancer Registries Epidemiology Research Group. Renal cell carcinoma and occupational exposure in Canada. **Occupational Medicine**, v. 52, p. 157–164, 2002.

HU, W. L.; HU, B.; JIANG, Z. C. On-line preconcentration and separation of Co, Ni and Cd via capillary microextraction on ordered mesoporous alumina coating and determination by inductively plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Analytica Chimica Acta**, v. 572, p. 55-62, 2006.

HUISMAN, J. L.; SCHOUTEN, G.; SCHULTZ, C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. **Hydrometallurgy**, v. 83, p. 106–113, 2006.

IMBROISI, D.; GUARITÁ-SANTOS, A. J. M.; BARBOSA, S. S.; SHINTAKU, S. da F.; MONTEIRO, H. J.; PONCE, G. A. E.; FURTADO, J. G.; TINOCO, C. J.; MELLO, D. C.; MACHADO, P. F. L. Gestão de resíduos químicos em universidades: universidade de Brasília em foco. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 404-409, 2006.

INABA, T.; KOBAYASHI, E.; SUWAZONO, Y.; UETANI, M.; OISHI, M.; NAKAGAWA, H.; NOGAWA, K. Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease. **Toxicology Letters**, v. 159, p. 192–201, 2005.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDON, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{2+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 261, p. 49–54, 2003.

JANIN, A.; ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J.-F.; MERCIER, G. Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 96, p. 318–326, 2009.

JARDIM, W de F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, p. 21, n. 5, 1998.

JONG, T.; PARRY, D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3379–3389, 2003.

KABDASLI, I.; ARSLAN, T.; OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; TÜNAY O. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 838–845, 2009.

KALACHNIUK, H. I.; MAROUNEK, M.; KALACHNIUK, L. H.; SAVKA, O. H. Rumen bacterial metabolism as affected by extracellular redox potential. **Ukr. Biokhim. Zh.**, v. 66, p. 30-40, 1994.

KIYOUURA, R. **Advances in Water Pollution Research, Proceedings of the First International Conference**. London: Pergamon Press, 1964.

KRAMER, J. R.; ALLEN, H. E. **Metal Speciation – Theory, analysis and application**. Chelsea: Lewis Publishers, 1988.

KRAMER, J. R.; BELL, R. A.; SMITH, D. S. Determination of sulfide ligands and association with natural organic matter. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 1606–1611, 2007.

KUMAR, A.; VARMA, M. C. **Environmental Pollution & Health Hazards**, New Delhi: A.P.H, 2004.

KUMARI, M.; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Genotoxicity of silver nanoparticles in *Allium cepa*. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 5243–5246, 2009.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2–3, p. 409–426, 2006.

LACOUR, S.; Van HILLE, R. P.; PETERSON, K.; LEWIS, A. E. Comparison of simulators for process and aqueous chemistry modelling, **AI. Ch. E. J.**, v. 51, n. 8, p. 2358–2368, 2005.

LANCRANJAN, I.; POPESCU, J. I.; GAVENESCU, O.; KLEPSCH, I.; SERBANESCU, M. Reproductive ability of workmen occupationally exposed to lead. **Archives of Environmental Health**, v. 30, p. 396-401, 1975.

LANDOLT, M. L.; KOCAN, R. M. Fish cell cytogenetics: a measure of the genotoxic effects of environmental pollutants. In: NRIAGU, J. R. **Aquatic Toxicology**. New York: J. Wiley, 1983.

LEE, S. H.; JUNG C. H.; CHUNG, H.; LEE M. Y.; YANG, J.-W. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 2, p. 205-211, 1998.

LEFFA, D. D.; ANDRADE, V. M. Potencial genotóxico de metais em áreas mineradas de carvão. **Revista de Pesquisa e Extensão em Saúde**, v. 4, n. 1, 2008.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. *Allium cepa* test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research**, v. 682, p. 71–81, 2009.

LERDA, D. The effect of lead on *Allium cepa* L. **Mutation Research Letters**, v. 281, n. 2, p. 89-92, 1992.

LESTER, J. N. **Heavy Metals in Wastewater and sludge treatment processes - Sources, analysis and legislation**, v. 1 e 2, Florida: CRC Press, 1987.

LEWIS, A.; Van HILLE, R. An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. **Hydrometallurgy**, v. 81, p. 197–204, 2006.

LI, Y.J.; ZENG, X.P.; LIU, Y.F. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 91–95, 2003.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 315–326, 2002.

LOW, K. S.; LEE, C. K.; LIEW, S. C. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 59–64, 2000.

LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB. **Hydrometallurgy**, v. 77, n. 1–2, p. 97–102, 2005.

MA, T. H.; XU, Z.; XU, C.; McCONNELL, H.; RABAGO, E. V.; ARREOLA, G. A.; ZHANG, H. The improved *Allium/Vicia* root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants. **Mutation Research**, v. 334, p. 185–195, 1995.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. 2. ed. Juiz de Fora: Ortofarma, 2004.

MAGDALENO A.; MENDELSON A.; De IORIO A. F.; RENDINA A.; MORETTON J. Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river sediments destined for disposal in landfill. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2134–2139, 2008.

MARCANO, L.; CARRUYO, I.; Del CAMPO, A.; MONTIEL, X. Effect of cadmium on the nucleoli of meristematic cells of onion *Allium cepa* L: an ultrastructural study. **Environmental Research Section**, v. 88, p. 30–35, 2002.

MARCHIORETTO, M. M.; BRUNING, H.; RULKENS, W. Heavy metals precipitation in sewage sludge. **Separation Science and Technology**, v. 40, n. 16, p. 3393–3405, 2005.

MATIS, K. A.; ZOUBOULIS, A. I.; GALLIOS, G. P. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolite. **Chemosphere**, v. 55, p. 65–72, 2004.

MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 81–88, 2003.

MATSUMOTO, S. T.; MANTOVANI, M. S.; MALAGUTTII, M. I. A.; DIAS, A. L.; FONSECA, I. C.; MARIN-MORALES, M. A. Genotoxicity and mutagenicity of water contaminated with tannery effluents, as evaluated by the micronucleus test and comet assay using the fish *Oreochromis niloticus* and chromosome aberrations in onion root-tips. **Genetics and Molecular Biology**, v. 29, n. 1, p. 148–158, 2006.

MAUCHAUFFÉE, S.; MEUX, E. Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 69, p. 763–768, 2007.

MICARONI, R. C. C. M. **Gestão de Resíduos em Laboratórios do Instituto de Química da Unicamp**, Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, Campinas, 2002

MIGID, H. M. A.; AZAB, Y. A.; IBRAHIM, W. M. Use of plant genotoxicity bioassay for the evaluation of efficiency of algal biofilters in bioremediation of toxic industrial effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 66, p. 57-64, 2007.

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, n. 1, p. 85–93, 2004.

MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 75–82, 2008.

MONTEIRO, R. T. R. Bioensaios de toxicidade com plantas. **Simpósio de Biologia Vegetal**. Rio Claro, 2007.

MORALES, K. H.; RYAN, L.; KUO, T. L.; WU, M. M.; CHEN, C. J. Risk of internal cancers from arsenic in drinking. **Water Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 7, p. 655–661, 2000.

MUKHOPADHYAY, M. J.; SHARMA, A. Comparison of different plants in screening for Mn clastogenicity. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 242, n. 2, p. 157-161, 1990.

NADDY, R. B.; GORSUCH, J. W.; REHNER, A. B.; McNERNEY, G. R.; BELL, R. A.; KRAMER, J. R. Chronic toxicity of silver nitrate to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna*, and potential mitigating factors. **Aquatic Toxicology**, v. 84, p. 1–10, 2007.

NASCIMENTO, O. L. do; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Avaliação de incrustação em tubulação de PVC, **XIV Cobreap**, Salvador, BA, 2007.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 196-202, 2006.

NIEBOER, E.; RICHARDSON, D. H. S. The replacement of the nondescript term “heavy metal” by a biologically and chemically significant classification of metals ions. **Environmental Pollution**, v. 1. p. 3-26, 1980.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 176 p., 2000.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management & Research**, v. 15, p. 383–394, 1997.

PALMER, S. A. K.; BRETON, M. A.; NUNNO, T. J.; SULLIVAN, D. M.; SURPRENANT, N. F. **Metal/Cyanide-containing wastes treatment technology. Pollution Technology Review**, USA: Noyes Pubns, 1988.

PAPANIKOLAOU, G.; PANTOPOULOS, K. Iron metabolism and toxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 202, p. 199–211, 2005.

PARK, J.-S.; SONG, J.-H.; YEON, K.-H.; MOON, S.-H. Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes. **Desalination**, v. 202, p. 1–8, 2007.

PESCH, B.; HAERTING, J.; RANFT, U.; KLIMPEL, A.; OELSCHLAGEL, B.; SCHILL, W. MURC Study Group. Occupational risk factors for renal cell carcinoma: agent-specific results from a case–control study in Germany. **Internal Journal of Epidemiology**, v. 29 p. 1014–1024, 2000.

PESSALA, P.; SCHULTZ, E. NAKARI, T.; JOUTTI, A.; HERVE, S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, p. 263-272, 2004.

PETERS, R. W.; KU, Y. Separation of Heavy Metals and Other Trace Contaminants. **AIChE Symposium Series Separation of Heavy Metals**, v. 81, p. 9–27, 1985.

PRINTES, L. B. **The Brazilian classification scheme for water quality and protection of aquatic communities: the need for improvement.** (Thesis Master of Science in Biodiversity Management) University of Kent, Canterbury, 2000.

RADIĆ, S.; STIPANIČEV, D.; VUJČIĆ, V.; RAJČIĆ, M. M.; ŠIRAC, S.; PEVALEK-KOZLINA, B. The evaluation of surface and wastewater genotoxicity using the *Allium cepa* test. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1228–1233, 2010.

RANK, J.; JENSEN, A.-G.; SKOV, B.; PEDERSEN, L. H.; JENSEN, K. Genotoxicity testing of the herbicide Rondoup and its active ingredient glyphosate isopropylamine using the bone marrow micronucleus test, *Salmonella* mutagenicity test, and *Allium* anaphase-telophase test". **Mutation Research**, v. 300, p. 29-36, 1993.

RANK, J.; NIELSEN, M. H. Genotoxicity testing of wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Mutation Research**, v. 418, p. 113-119, 1998.

RAVERA, O. Utility and limits of biological and chemical monitoring of the aquatic environment. **Annali di Chimica**, v. 88, n. 11-12, p. 909-913, 1998.

RAYA-RODRIGUEZ, M. T. O uso de bioindicadores para avaliação da qualidade do ar em Porto Alegre. In: ZURITA, M. L. L.; TOLFO, A.M. (Org.) **A Qualidade do Ar em Porto Alegre**. Porto Alegre: Secretaria Municipal do Meio Ambiente, 2000.

- RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**, Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- RIBEIRO, L. R. Teste do micronúcleo em medula óssea de roedores *in vivo*. In: RIBEIRO, L. R.; SALVADORI, D. M. F.; MARQUES, E. K. (Org.). **Mutagênese Ambiental**. Canoas: Ulbra, 2003.
- RIBEIRO, M. A., SATO, I. M., DUARTE, C. L., SAMPA, M. H. O., SALVADOR, V. L. R., SCAPIN, M. A. Application of the electron-beam treatment for Ca, Si, P, Al, Fe, Cr, Zn, Co, As, Se, Cd and Hg removal in the simulated and actual industrial effluents. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 71, p. 423–426, 2004.
- RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M. Adsorption of Cr (III) on ozonised activated carbon. Importance of CII cation interactions, **Water Research**, v. 37, p. 3335–3340, 2003.
- RIZZO, A. C. de L.; LEITE, S. G. F. Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados efluentes. **Comunicação Técnica à Série Tecnologia Ambiental, CETEM/MCT**, n. 32, 2004.
- ROM, W.N. Effects of lead on reproduction. In: INFANTE, P. F., LEGATOR, M. S. (Eds.), **Proceedings of the Workshop on Methodology for Assessing Reproductive Hazards in the Workplace**. Washington, DC: National Institute for Occupational Safety and Health, 1980.
- ROSENMAN, K. D.; SEIXAS, N.; JACOBS, I. Potential nephrotoxic effects of exposure to silver. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 44, p. 267-272, 1987.
- RUFF, H. A., MARKOWITZ, M. E., BIJUR, P. E., ROSEN, J. F. Relationships among blood lead levels, iron deficiency, and cognitive development in 2-year-old children. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, p. 180-185, 1996.
- RUPP, M. T. C. **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- SAAR, J. H. Biomonitoramento contínuo da toxicidade de efluentes – Estudo de caso na empresa Momento Engenharia Ambiental - Blumenau/SC, 2002. Disponível em: <http://www.ubiotech.com.br/Art_01_BiomonitoramentoContinuo_Momento.pdf>. Acesso em: 15 set 2009.
- SAEKI, K.; NAKJIMI, M.; LOUGHLIN, T.; CALKINS, D. C.; BABA, N.; KIYOTA, M.; TATSUKAWA, R. Accumulation of silver in the liver of three species of pinnipeds. **Environmental Pollution**, v. 112, p. 19-25, 2001.
- SANTOS, I. T. Q. P. **Avaliação da atividade clastogênica do resíduo catalítico industrial por meio do bioensaio de micronúcleos com *Tradescantia pallida cv. Purpurea***. Tese de Doutorado, Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8468**, São Paulo, 1976.

SEDMAN R. M.; BEAUMONT J.; McDONALD T. A.; REYNOLDS S.; KROWECH G.; HOWD R. Review of the evidence regarding the carcinogenicity of hexavalent chromium in drinking water. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 24, n. 1, p. 155-182, 2006.

SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Impacto ambiental na área do Aterro Sanitário e Incinerador de Resíduos Sólidos de Ribeirão Preto, SP: avaliação dos níveis de metais pesados**. Tese de Doutorado, Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP, 2002.

SHAIK A. P.; JAMIL K. Individual susceptibility and genotoxicity in workers exposed to hazardous materials like lead. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 918-924, 2009.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, p. 739– 753, 2005.

SILVA, J.; ERDTMANN, B.; HENRIQUES, J. A. P. **Genética toxicológica**. Porto Alegre: Alcance, 2003.

SILVA, L. F., BREGAGNOLO, L., SOUZA, C. C.; IRAZUSTA, S. P. Mutagenicidade do efluente de uma indústria metalúrgica – Sorocaba – Aplicação do TIE (Fase 1). **XI Simpósio de Iniciação Científica da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC)**, São Paulo, 2009.

SILVA, M. A. R.; MATER, L.; SOUZA-SIERRA, M. M.; CORRÊA, A. X. R.; SPERB, R.; RADETSKI, C. M. Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147 p. 986–990, 2007.

SJÖBLOM, K.-L., OJALA, J. Initial experience with aquatic environmental monitoring programmes around Finnish nuclear power plants. **International Atomic Energy Agency**, v. 248, n. 110, p. 515-532, 1981.

SMITH, D. R.; STEPHENSON, M. D.; FLEGAL, A. R. Trace metals in mussels transplanted to San Francisco Bay. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 5, p. 129-138, 1986.

SOUZA, K. E. **Estudo de um método de priorização de resíduos industriais para subsídio à minimização de resíduos químicos de laboratório de universidades**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2005.

STEINKELLNER, H.; MUN-SIK, K.; HELMA, C.; ECKER, S.; MA, T. H.; HORAK, O.; KUNDI, M.; KNASMÜLLER, S. Genotoxic effects of heavy metals: comparative investigation with plant bioassays. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 31, n. 2, p. 183-191, 1998.

STUMM W.; MORGAN J. J. **Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.

SUNG, Y.H.; HUANG, S.D. On-line preconcentration system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of bismuth, cadmium and lead in urine. **Chimica Acta**, v. 495, p.165-176, 2003.

TADESSE, I.; ISOAHO, S. A.; GREEN, F. B.; PUHAKKA, J. A. Lime enhanced chromium removal in advanced integrated wastewater pond system. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 529–534, 2006.

TAUCHEN, J.; BRANDLI, L. L. A gestão ambiental em instituições de ensino superior: modelo para implantação em campus universitário. **Gestão & Produção**, v. 13, n. 3, p. 503-515, 2006.

TOPCUOGLU, S.; BIROL, E.; ÜNLÜ, M. Y. Factors affecting the accumulation and elimination of silver (110mAg) in marine isopods. **Marine Environmental Research** v. 21, p. 189-198, 1987.

TRIGO, J. R.; BITTRICH, V.; AMARAL, M. do C.; MARSALOLI, A. J. **Ecologia Química**, 2000. Disponível em: <<http://www.portalmedquimica.com.br/arquivos/article1.php.pdf>>. Acesso em: 24/05/10.

TSUKAMOTO, T. K.; KILLION, H. A.; MILLER, G. C. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1405–1418, 2004.

UNEP. United Nations Environment Programme. **Vital Water Graphics – An Overview of the State of the World’s Fresh and Marine Waters**. 2 ed. 2008. Disponível em: <<http://www.unep.org/dewa/vitalwater/article14.html>> Acesso em: 28 jan. 2010.

UNICAMP. Normas de gerenciamento de resíduos químicos do instituto de química da UNICAMP, 2005. Disponível em: <<http://www.iqm.unicamp.br/csea/docs/normas/normasResiduos.pdf>>. Acesso em: 25/03/10.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Trifluralin**, 1993. Disponível em: <<http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0268.htm>> Acesso em: 22/04/2010.

VALLE, J. A. B.; PINHEIRO, A.; FERRARI A. Captação e avaliação da água de chuva para uso industrial. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 9, n. 2, p. 62-72, 2007.

VAN DER VELDE, G.; LEUVEN, R. S. E. W. Polluted river systems: monitoring and assessment of ecotoxicological risks. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 27, n. 5, p. 251-256, 1999.

VILLATORO-PULIDO M.; FONT R.; De HARO-BRAVO M. I.; ROMERO-JIMÉNEZ M.; ANTER J.; De HARO BAILÓN A.; ALONSO-MORAGA A.; DeI RÍO-CELESTINO M. Modulation of genotoxicity and cytotoxicity by radish grown in metal-contaminated soils. **Mutagenesis**, v. 24, n. 1, p. 51-57, 2008.

WAALKES, M. P. Cadmium Carcinogenesis in review. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 79, p. 241–244, 2000.

WAALKES, M. P.; MISRA, R. R. Cadmium carcinogenicity and genotoxicity, in: L. Chang (Ed.), **Toxicology of Metals**, Boca Raton, FL: CRC Press, 1996.

WANG J.; CHEN C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427–451, 2006.

WANG J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 195–226, 2009.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11–24, 2010.

WANG, Y.-H.; LIN S.-H.; JUANG, R.-S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 291–302, 2003.

WANG, W.; KETURI P. H. Comparative seed germination tests using ten plant species for toxicity assessment of a metal engraving effluent sample. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 52, p. 369-376, 1990.

WEIJMA, J.; COPINI, C. F. M.; BUISMAN, C. J. N.; SCHULTZ, C. E. Biological recovery of metals, sulfur and water in the mining and metallurgical industry, in: LENS, P.; HULSHOFF, N. L.; POL L. (Eds.). **Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementation**, Cornwall: IWA Publishing, 2002.

WHITE P. A.; RASMUSSEN, J. B. The genotoxic hazards of domestic wastes in surface waters. **Mutation Research**, v. 410, p. 223-236, 1998.

WHO. World Health Organization. Chromium. **Environmental Health Criteria**. Geneva, 1998.

WHO. World Health Organization. Manganese. **Environmental Health Criteria**. Geneva, 1981.

WHO. World Health Organization. Manganese and its Compounds. **Environmental Health Criteria**. Geneva, 1999.

WIERZBICKA, M. Resumption of mitotic activity in *Allium cepa* L. root tips during treatment with lead salts. **Environmental and Experimental Botany**, v. 34, n. 2, p. 173-180, 1994.

WITKOWSKI, J. A., PARISH, L. C. You've Come a Long Way Baby: A History of Cosmetic Lead Toxicity. **Clinics in Dermatology**, v. 19, p. 367–370, 2001.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 263-272, 2003.

YADAV K. K.; TRIVEDI S. P. Chromosomal aberrations in a fish, *Channa punctata* after in vivo exposure to three heavy metals. **Mutation Research**, v. 678, n. 1, p. 7-12, 2009.

YILDIZ, M.; CIGERCI, I. H.; KONUK, M.; FIDAN, A. F.; TERZI, H. Determination of genotoxic effects of copper sulphate and cobalt chloride in *Allium cepa* root cells by chromosome aberration and comet assays. **Chemosphere**, v. 75, p. 934–938, 2009.

ZAKI, N. G.; KHATTAB, I. A.; ABD EL-MONEM, N. M. Removal of some heavy metals by CKD leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 21–27, 2007.

ZAMBOULIS, D.; PATAROUDI, S. I.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A. The application of sorptive flotation for the removal of metal ions. **Desalination**, v. 162, p. 159–168, 2004.

ZENG, J., YANG, L., WANG, W.-X. Cadmium and zinc uptake and toxicity in two strains of *Microcystis aeruginosa* predicted by metal free ion activity and intracellular concentration. **Aquatic Toxicology**, v. 91 p. 212–220, 2009.