

# Avaliação da Redução de Toxicidade em Efluentes Industriais

Roberto Augusto Caffaro Filho  
Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas

e-mail: roberto@ctec.ufal.br

Submetido em 18/10/2012; versão revisada em 03/02/2013.

## RESUMO

Efluentes industriais respondem por grande parte das emissões de poluentes químicos tóxicos. O controle desta toxicidade consolidou-se na legislação brasileira na década passada. Efluentes industriais podem ter sua toxicidade reduzida através do procedimento denominado Avaliação da Redução de Toxicidade. Deve-se levantar dados, diagnosticar e otimizar o sistema de tratamento de efluentes, avaliar e identificar os agentes causadores da toxicidade, identificar as fontes para controle ou modificação do processo produtivo, implementar as mudanças necessárias, e finalmente, monitorar e confirmar os resultados esperados. Apresento estudo de caso em uma indústria química orgânica e discuto o panorama brasileiro relacionado ao assunto.

**Palavras-chave:** Testes de toxicidade, Tratamento de efluentes, Ecotoxicologia aquática

## ABSTRACT

Industrial effluents are responsible for the emission of toxic chemical pollutants. The control of industrial effluent toxicity was consolidated in Brazilian legislation in the last decade. Industrial effluents may have their toxicity reduced through the procedure called Toxicity Reduction Evaluation. It is necessary to collect data, diagnose and optimize the wastewater treatment system, evaluate and identify the toxicants, identify sources to control or to modify the production process, implement the necessary changes, and finally, monitor and confirm the expected results. I present a case study in an organic chemical industry and discuss the Brazilian outlook related to the subject.

**Keywords:** Toxicity tests, Wastewater treatment, Aquatic ecotoxicology

## INTRODUÇÃO

A sobrevivência e o desenvolvimento da humanidade dependem de condições ambientais favoráveis e estáveis. Nos últimos 10 mil anos, a Terra forneceu essas condições, e chegamos a mais de 7 bilhões. Porém, desde a revolução industrial, as atividades humanas tem sido o principal vetor de modificações ambientais no planeta, a ponto de comprometer a estabilidade que permitiu às civilizações humanas surgirem e se desenvolverem nos últimos milênios (Rockström *et al.*, 2009).

As emissões antrópicas de poluentes orgânicos persistentes, metais pesados, e outros agentes tóxicos, afetam o funcionamento do sistema do nosso planeta e ameaçam o bem-estar de outras espécies e a disponibilidade de ar, água, solo e alimentos limpos. A

concentração desses poluentes no ambiente causa efeitos danosos aos organismos vivos e aos processos biológicos.

A toxicologia ambiental é a ciência que estuda o destino dos agentes tóxicos, de seus metabólitos e de seus produtos de degradação no ambiente e nas cadeias alimentares, bem como os efeitos destes contaminantes sobre os organismos e as populações, inclusive a população humana. Portanto, a toxicologia ambiental é multidisciplinar, e envolve diversas áreas de estudo, como biologia, química (orgânica, analítica e bioquímica), anatomia, genética, fisiologia, microbiologia, ecologia, ciências do solo, água e atmosfera, epidemiologia, estatística e legislação (Costa *et al.*, 2008).

Testes de toxicidade (ou bioensaios) são ferramentas essenciais em ecotoxicologia aquática, uma

subárea da toxicologia ambiental. São ensaios laboratoriais utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais (águas ou sedimentos). Organismos-teste são expostos a diferentes concentrações de amostra, sob condições experimentais específicas e controladas, e os efeitos tóxicos produzidos sobre eles são observados e quantificados.

### **TOXICIDADE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Efluentes industriais são os principais responsáveis pela emissão de agentes tóxicos no ambiente. Inicialmente, caracterização de efluentes industriais era baseada somente em análises físico-químicas, como por exemplo, sólidos em suspensão, cor e DBO. Mais tarde, compostos tóxicos começaram a ser monitorados por meio de análises químicas específicas, principalmente os contaminantes que a agência ambiental americana definiu como prioritários (Burkhard e Ankley, 1989).

Porém, análises químicas específicas podem falhar completamente em reconhecer os constituintes responsáveis pela toxicidade de um efluente, pois nesse caso, os contaminantes analisados precisam ser definidos previamente, e é possível que os principais causadores do efeito tóxico sejam contaminantes pouco usuais. Além disso, análises químicas específicas não discriminam os efeitos das interações entre os contaminantes presentes (Reemtsma, 2001).

Logo, a caracterização de efluentes através de testes de toxicidade tornou-se uma alternativa bem estabelecida. Apesar disso, os testes de toxicidade não substituem as análises químicas específicas. Ambos são, na verdade, complementares. Isso fica evidente na abordagem desenvolvida nos anos 80, chamada de “análise orientada por toxicidade”, ou “orientada por bioensaios”, ou ainda, “orientada por efeitos”. Esta abordagem combina tratamentos físicos e químicos da amostra, seguidos de testes de toxicidade e análises químicas específicas (Brack, 2003). Um pouco mais adiante irei detalhar essa abordagem, que é chave para a redução de toxicidade em efluentes industriais.

### **LEGISLAÇÃO**

Durante as últimas décadas, o controle de poluição industrial passou por uma vasta transformação. A regulamentação evoluiu em conjunto com as tecnologias aplicáveis, visando garantir uma qualidade de

água cada vez melhor. Ao longo do caminho, foram impostas limitações a contaminantes específicos nos efluentes industriais, bem como à toxicidade destes efluentes como um todo. O desafio hoje é o atendimento dessas novas limitações de uma forma que seja aceitável ambientalmente, e ao mesmo tempo, economicamente viável (Eckenfelder, 2000).

No Brasil, o lançamento de efluentes industriais é regulamentado na esfera federal pela Resolução CONAMA 430/2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA 357/2005. A CONAMA 430/2011 limita a concentração de parâmetros convencionais e alguns contaminantes não convencionais nos efluentes lançados, e reza que o efluente não poderá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Isso já era previsto na Resolução CONAMA 357/2005, que também já incorporava a toxicidade como critério para o enquadramento dos corpos hídricos superficiais.

Porém, a Resolução 430/2011 inovou ao estabelecer, na esfera federal, diretrizes para avaliação do efeito tóxico dos efluentes no corpo receptor. A definição dos critérios para avaliação de toxicidade em efluentes industriais era, até então, prerrogativa dos órgãos ambientais estaduais. Mas somente alguns estados possuem legislação específica, como por exemplo, Rio Grande do Sul e São Paulo.

Uma situação emblemática é a do Rio Grande do Sul. A Resolução CONSEMA 129/2006 definiu critérios e padrões para emissão de toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais no estado. Esta regulamentação instituiu prazos para adequação das fontes poluidoras aos limites impostos. Na maioria dos casos, a redução da toxicidade dos efluentes industriais não aconteceu ou foi insuficiente, o que levou o CONSEMA a prorrogar os prazos outrora estabelecidos através da Resolução CONSEMA 251/2010.

### **REDUÇÃO DE TOXICIDADE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

As causas da toxicidade em efluentes industriais podem ser diversas. As características das águas residuárias variam de uma indústria para outra, mesmo no caso de indústrias pertencentes a uma mesma categoria. Podem inclusive variar muito até mesmo entre diferentes linhas de produção dentro de uma mesma indústria. Somam-se a essas variações as flutuações diárias de vazão e composição.

**Tabela 1 - Tratamentos mais utilizados em Avaliação e Identificação de Toxicidade, e alguns exemplos de compostos que podem ser removidos através de cada tratamento**

Tratamento		Compostos removidos ou neutralizados
Redução	Adição de um agente redutor (ex. tiosulfato de sódio) para redução de oxidantes	Cloro
Quelação	Adição de agentes quelantes (ex. EDTA)	Metais potencialment e tóxicos
Adsorção	Carvão ativado pode ser utilizado (e depois filtrado) para adsorver agentes tóxicos	Compostos orgânicos pouco solúveis em água
Ajuste de pH	Manipulação do pH da amostra. Os testes descritos abaixo podem ser combinados com o ajuste de pH	Ácidos ou Bases
Degradação	Testes de uma mesma amostra ao longo do tempo podem mostrar se há degradação do agente tóxico em função do tempo	
Aeração	Arraste com ar fornece informações sobre a volatilidade do agente tóxico, ou se o mesmo é oxidável	H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , compostos orgânicos voláteis
Filtração	Informa se o efeito é causado por materiais insolúveis, ou que se precipitam com a mudança de pH	
Troca iônica	Testes após passagem da amostra por resinas específicas	Cátions ou ânions

Este quadro demonstra o desafio para a redução da toxicidade em efluentes industriais, que é único para cada unidade industrial considerada.

Caso o efluente de uma indústria não atenda aos critérios e padrões para emissão de toxicidade da legislação aplicável, é preciso encontrar uma forma de reduzir essa toxicidade. Para tanto, utiliza-se o procedimento denominado Avaliação da Redução de Toxicidade, termo que foi cunhado originalmente em inglês (*Toxicity Reduction Evaluation - TRE*). Uma Avaliação da Redução de Toxicidade pode ser sumarizada da seguinte maneira (Vaccari *et al.*, 2006):

- Levantamento de dados
- Diagnóstico e otimização do sistema de tratamento

- Avaliação e Identificação de Toxicidade
- Identificação da(s) fonte(s) de toxicidade para controle e/ou modificação do processo produtivo
- Implementação
- Monitoramento e confirmação

Este procedimento foi padronizado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA no final da década de 80 (Fava *et al.*, 1989). Trata-se de uma abordagem integrada, multifacetada e multidisciplinar. Para realizá-la, uma mudança de mentalidade na indústria é necessária. É preciso abandonar a política de fim-de-tubo (*end-of-pipe*), onde os resíduos produzidos são reunidos sem critério, para tratamento em conjunto em um único sistema. Também é necessário o entrosamento entre os colaboradores do setor produtivo e do setor de meio ambiente. Por fim, aplicar metodologia científica ao procedimento é nada menos do que essencial.

Focarei aqui em apenas um destes passos, a Avaliação e Identificação de Toxicidade (*Toxicity Identificatio Evaluation - TIE*), que a meu ver é o mais importante e interessante.

#### AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE TOXICIDADE

A Avaliação e Identificação de Toxicidade é um procedimento para identificar a(s) substância(s) específica(s) causadora(s) da toxicidade do efluente. Caso não se consiga chegar à identificação específica, o que acontece em muitos casos, no mínimo as propriedades físico-químicas do(s) agente(s) tóxico(s) devem ser obtidas. Com essa informação, já é possível reduzir a toxicidade do efluente através de modificações no processo de tratamento e/ou produtivo.

O procedimento é composto por três fases, onde a causa da toxicidade é caracterizada, identificada e confirmada (Vaccari *et al.*, 2006):

- *Fase I.* Para caracterizar a toxicidade, é preciso determinar as características físico-químicas de seu(s) agente(s) causador(es). Deve-se realizar uma série de tratamentos, em escala de bancada, em uma amostra representativa do efluente. Cada um desses tratamentos é específico para uma classe de substâncias químicas. Esse processo é denominado 'fracionamento'. Então, testes de toxicidade são feitos em cada fração tratada do efluente, e os resultados são comparados com a toxicidade do efluente não tratado. Na Tabela 1 são mostrados os tratamentos mais utilizados em procedimentos de Avaliação e Identificação de toxicidade. Os resultados da Fase I devem sugerir uma

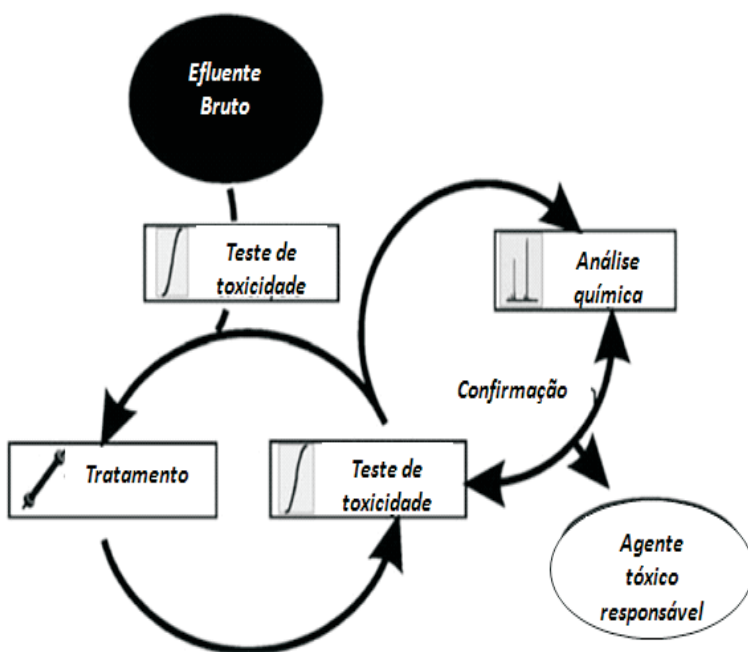
maneira de eliminar o problema. Caso contrário, o procedimento segue para as fases subsequentes.

- *Fase II.* Análises químicas direcionadas pelos resultados da Fase I são utilizadas para identificar agentes tóxicos específicos. Tal identificação é realizada geralmente através de métodos instrumentais como: Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas (CG/EM) para compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis; Cromatografia Líquida (HPLC) para compostos não-voláteis; Espectrofotometria de Absorção Atômica ou Espectrofotometria de Emissão Óptica em Plasma Induzido para metais potencialmente tóxicos; entre outros.

- *Fase III.* A identificação realizada na fase anterior pode ser confirmada de várias formas: comparação da curva dose-resposta do efluente com dados da literatura; adição de concentrações conhecidas do agente tóxico ao efluente tratado a fim de reproduzir o efeito tóxico observado originalmente; detecção de correlação entre a toxicidade do efluente e a concentração do agente tóxico identificado; entre outras.

Após a identificação da(s) causa(s) da toxicidade do efluente, a fonte pode ser identificada e removida, ou o processo de tratamento pode ser modificado para remover as substâncias tóxicas. Na Figura 1 é mostrado um diagrama esquemático de uma Avaliação e Identificação de Toxicidade.

Figura 1. Esquema geral de uma Avaliação e Identificação de Toxicidade, adaptado de Brack (2003)



## ESTUDO DE CASO: INDÚSTRIA QUÍMICA ORGÂNICA

Durante meu doutorado, realizei uma Avaliação e Identificação de Toxicidade em um efluente de uma indústria química orgânica, produtora de resinas de poliéster. O interesse surgiu graças à alta toxicidade deste efluente, evidenciada em testes de tratabilidade realizados antes da construção de uma ETE para tratar o efluente na própria indústria, pois o mesmo era tratado em uma grande ETE de uma concessionária de saneamento. O efluente desta indústria é uma mistura de diversas águas de processo resultantes de reações de esterificação, que diferem entre si quanto às matérias-primas utilizadas. Há pouca literatura específica sobre os efluentes desse tipo de indústria. Não era possível determinar *a priori* qual processo de tratamento seria o mais indicado, como seria no caso de outras categorias industriais com tecnologias de tratamento mais consolidadas. A falta de conhecimento sobre as fontes e a natureza da toxicidade presente no efluente justificou a realização do procedimento de Avaliação e Identificação de Toxicidade.

Um teste de toxicidade respirométrico em lodo ativado foi utilizado para avaliar a toxicidade do efluente (OECD, 1984). Foram efetuados diversos tratamentos físicos e químico em escala de bancada para fracionamento do efluente, e após cada um deles, realizou-se o mesmo teste de toxicidade. A maior redução de toxicidade (62,5%) foi observada após o tratamento por arraste com ar em pH 11. Este resultado demonstrou que uma fração significativa da toxicidade do efluente para lodo ativado era causada por compostos orgânicos volatilizados em pH 11. Ou seja, o tratamento do efluente por arraste com ar em pH básico poderia ter impacto positivo em um tratamento biológico aeróbio subsequente (Caffaro-Filho *et al.*, 2009).

Depois de determinar que compostos orgânicos voláteis eram responsáveis por grande parte da toxicidade do efluente, empreendi esforços analíticos visando a identificação de tais compostos. Análises do efluente por Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas identificaram a presença de uma série de aldeídos insaturados (congêneres de acroleína) no efluente. Tais compostos aparentavam ter relação direta com o efeito tóxico observado (Caffaro-Filho *et al.*, 2010). Esta identificação foi confirmada de uma maneira pouco usual, com testes de genotoxicidade (testes de Ames) no efluente antes e após o tratamento por arraste com ar em

pH 11 (que removeria os aldeídos insaturados). Estes compostos são reconhecidamente genotóxicos, e sua remoção diminuiu a genotoxicidade do efluente, confirmando assim a sua identidade. O estudo também forneceu evidências suficientes de que os compostos tóxicos seriam volatilizados no tanque de aeração de um sistema de lodos ativados (Caffaro-Filho *et al.*, 2011), podendo causar exposição de operadores e trabalhadores. O responsável na indústria foi alertado.

Considerando um possível tratamento anaeróbio desse efluente, onde a volatilização de compostos tóxicos seria bem menor, foram realizados testes de toxicidade com microrganismos anaeróbios provenientes de um reator UASB. Comparando esses resultados aos obtidos com lodo ativado, verifiquei que os aldeídos insaturados, removidos por arraste com ar em pH 11, não apresentaram o mesmo grau de toxicidade para a biomassa anaeróbia. Concluí que a utilização de processo de tratamento biológico anaeróbio poderia ser uma opção adequada para a condução de futuros estudos de tratabilidade deste efluente (Caffaro Filho, 2008).

#### PANORAMA BRASILEIRO

Desde a década passada, a legislação no Brasil coloca a toxicidade como uma das principais vertentes de qualidade para enquadramento de corpos hídricos, e como condição para a outorga de lançamento de efluentes. A toxicidade é sem dúvida uma ferramenta essencial para avaliar e monitorar os impactos ambientais. Portanto, se o controle de toxicidade em efluentes industriais encontra-se consolidado, a demanda pela Redução de Toxicidade em Efluentes já é um fato.

Reduzir a toxicidade de efluentes industriais é uma tecnologia a serviço da sustentabilidade, e contribui para uma produção industrial cada vez mais limpa. Porém, me pergunto se a indústria brasileira já está preparada. E também, se há disponibilidade suficiente de profissionais, ou melhor, de *grupos multidisciplinares* de profissionais, capacitados para conduzir com êxito tais investigações. Precisamos de químicos, biólogos, engenheiros de distintas formações, economistas, juristas, todos com alto grau de especialização. Questiono ainda se há capacidade suficiente nos órgãos ambientais para supervisionar, com qualidade, todos os processos.

Em minha opinião, a resposta para todas estas perguntas é: ainda não. É o que indica a prorrogação dos prazos de atendimento à legislação no Rio Grande do Sul.

#### REFERÊNCIAS

- Brack W. Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? *Anal Bioanal Chem.* 2003;377:397-407.
- Burkhard LP, Ankley, GT. Identifying toxicants: NETAC's toxicity-based approach. *Environ Sci Technol.* 1989;23:1438-1443.
- Caffaro Filho, RA. Avaliação e identificação de toxicidade em efluente da fabricação de resinas de poliéster [Tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos; 2008.
- Caffaro-Filho RA, Morita DM, Wagner R, Durrant LR. Toxicity-directed approach of polyester manufacturing industry wastewater provides useful information for conducting treatability studies. *J Haz Mat.* 2009;163:92-7.
- Caffaro-Filho RA, Wagner R, Umbuzeiro GA, Grossman MJ, Durrant LR. Identification of  $\alpha$ -unsaturated aldehydes as sources of toxicity to activated sludge biomass in polyester manufacturing wastewater. *Water Sci Technol.* 2010;61:2317-2324.
- Caffaro-Filho RA, Grossman MJ, Durrant LR. Volatilization of toxic  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes compounds during activated sludge treatment of polyester manufacturing industry wastewater. *Environ Eng Sci.* 2011;28:415-9.
- Costa CR, Olivi P, Botta CM, Espindola ELG. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim Nova.* 2008;31:1820-1830.
- Eckenfelder WW. *Industrial Water Pollution Control.* 3<sup>a</sup> ed. Boston: McGraw Hill; 2000.
- Fava JA, Lindsay D, Clement WH, Clark R, et al. Generalized methodology for conducting industrial toxicity reduction evaluations (TREs). Cincinnati: U.S. Environment Protection Agency, Risk Reduction Engineering Laboratory; 1989. Report N<sup>o</sup> EPA/600/2-88/070. Contract N<sup>o</sup> 68-03-3248.
- OECD. Activated sludge, respiration inhibition test. Guidelines for Testing of Chemicals, OECD Method 209. Paris: Organization for Economic Co-operation and Development; 1984.
- Reemtsma T. Prospects of toxicity-directed wastewater analysis. *Anal Chim Acta.* 2001;426:279-287.
- Rockström J, Steffen W, Noone K, et al. A safe operating space for humanity. *Nature.* 2009;461:472-5.
- Vaccari DA, Strom PF, Alleman JE. *Environmental biology for engineers and scientists.* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2006.