

**PROPRIEDADE DAS NORMAS DE LANÇAMENTO  
DE ESGOTO**

**TESE DE MESTRADO EM SAÚDE PÚBLICA  
SANEAMENTO AMBIENTAL**

**Nisete Augusta de Amigo**

**Orientador: Prof. Dr. Szachna Eliaz Cynamon**

**MS -- FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ -- ENSP / DSSA**

**agosto de 1998**

Para Francisco Eduardo Ferreira da Silva (em memória), companheiro na disciplina  
História e Paradigmas da Saúde Coletiva.

Para Danielle de Amigo Corrêa, a quem dedico mais essa etapa da caminhada na vida.

## AGRADECIMENTOS

Sou muito grata, e não poderia deixar de ser em primeiro lugar, ao prof. Szachna Elias Cynamon, orientador que acreditou na minha proposta de tese, e, professor com quem aprendi a focar a questão ambiental na área da saúde pública.

Agradeço ao corpo de professores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UERJ, na figura de Breno Marcondes Silva (em memória), com os quais dei os primeiros passos acadêmicos na área ambiental.

Aos professores da ENSP, onde venci mais uma etapa no curso de Engenheiros de Saúde Pública, também deixo meus agradecimentos; em especial ao Prof. Odir Clécio da Cruz Roque que me indicou o caminho na busca de um maior aprendizado na área de Hidráulica, onde encontrei o prof. Enio Tourasse, ao qual tenho dedicado um respeito e admiração maiores, que agora externo de público.

No DSSA agradeço muito a todos, agradecendo ao chefe do departamento prof. Teófilo Carlos Nascimento Monteiro, por esse curto e intenso período de convivência. É preciso porém, agradecer em especial àqueles com quem diretamente trabalhei, e que foram os técnicos e funcionários do laboratório de Físico-química e Bacteriologia, os quais faço questão de nomear: Carlos Alberto da Silva Miranda, Dalton Marcondes Silva, Jefferson Fernandes da Silva, Jorge Teixeira dos Santos, Getúlio Araújo Barros, Rosane Cândido Barbosa, Sandra Ferreira Oliveira -- muito obrigada.

Agradeço a todos do CESTEHE, na pessoa de Josino Costa, onde cursei algumas cadeiras eletivas, tendo a oportunidade de conviver com pessoas especiais; dentre elas Cristina Lucia Silveira Sisino, que me deu todo o apoio no desenvolvimento das pesquisas referentes a metais, abrindo as portas dos laboratórios do CESTEHE, de Avaliação Ambiental sob sua responsabilidade, e do laboratório de Metais chefiado por Fátima Pivetta, a quem também agradeço.

Ainda na ENSP, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho se desenvolvesse.

A Marcelo Francisco de Almeida Saldanha e a Daniel Vidal Perez da Embrapa/CNPS, muito agradeço pela utilização dos laboratórios na avaliação de metais, e por todo o apoio recebido; e a todos os demais funcionários com quem fiz contato.

Não posso deixar de agradecer, em especial, ao prof. Gandhi Giordano, da UERJ, pela atenção recebida na apresentação à direção do condomínio, sugerido para o ponto de coleta.

Aos funcionários do referido condomínio, em especial aos operadores da ETE, Adilson da Silva e Arnaldo da Silva, meus agradecimentos pela presteza.

Agradeço ainda a Reginaldo Ramos do Centro SESI de Tecnologia Ambiental, e a outras pessoas, que também contribuíram para esta tese, como os gerentes do setor de produtos de limpeza dos supermercados visitados, dos quais Maria do Carmo da Conceição Medeiros e Jocemir Moura, não se opuseram à identificação.

Finalmente agradeço a Robson Oliveira Nogueira, companheiro da UERJ, com quem discuti as primeiras idéias referentes a este trabalho, e a Claudia Maria Loyola pelo apoio.

## RESUMO

As normas utilizadas na avaliação de lançamento de esgotos, NT-202, DZ-205 e DZ-215, foram utilizadas, para verificar se os esgotos domésticos, portanto de origem não industrial, realmente mantêm esta condição nos dias atuais, década de 90 e com cinquenta anos de evolução da indústria química.

O esgoto bruto, estudado neste trabalho, representativo de uma população de 4000 habitantes, apresentou uma carga orgânica unitária de 98 g/hab.d, maior do que a prevista pela DZ-215, que é de 54 g/hab.d. A concentração de MBAS encontrada, de 6,09 mg/l, é maior que a concentração permitida pela NT-202 para o lançamento industrial, na rede de esgotos, que é de 2,0 mg/l; implica num consumo percapita de surfactante de 2,9 g/hab.d, contra 4,0 g/hab.d previstos na Europa Ocidental (Painter & Zabel, 1988) e 4,5 g/hab.d em Owlwood, U.K. (Holt, et al., 1995). Os metais pesquisados estão todos abaixo dos valores preconizados pela NT-202. O cádmio foi o que registrou maior percentual comparado com limite exigido, 29%, seguido igualmente do chumbo e do zinco com 18%, e, ainda, a maior variação percentual de crescimento do consumo percapita. Esse crescimento poderia ser uma tendência ligada ao consumo exagerado, quer por desperdício ou excesso de oferta de produtos, somado, provavelmente, ao controle inadequado desses elementos nos produtos. A relação DBO/DQO média encontrada foi de  $0,6 \pm 0,17$ mg/l. A relação DQO/DBO ficou num valor médio de  $2,3 \pm 0,7$ mg/l, tendo alcançado em algumas amostras valor maior que 4:1, valor este, de referência para a NT-205 (FEEMA, 1991) como indicativo da necessidade de implantação de sistema de pré-tratamento de controle de carga orgânica não-biodegradável, a ser lançada na rede de esgotos, por uma atividade poluidora industrial. Essas tendências devem ser consideradas, para que se busque formas de controle aplicáveis aos esgotos domésticos, ante a expectativa de mais alterações futuras. A carga industrial, pontual, pode ser devidamente controlada para não agredir o meio ambiente, ou, aos cofres públicos, com demandas não previstas para as ETE's. O controle de uma carga difusa -- esgoto doméstico -- formada pelos mais variados produtos domissanitários, cosméticos e de higiene, exigirá, num futuro próximo, outras formas de controle, para que não atinja valores que venha a comprometer o tratamento municipal de esgotos e o meio ambiente.

**Palavras chave:** Esgotos domésticos / Controle de Poluição / Metais e surfactantes / Produtos domissanitários e de higiene / Saúde ambiental

## ABSTRACT

The FEEMA regulations to valuation sewers throwing, NT-202, DZ-205 and DZ-215, were used in order to verify if the domestic sewers, thus of non-industrial origin, really maintain this condition nowadays, in the ninety's, and with fifty years of evolution of chemical industry.

The raw sewer, up in this work, representative of a population of 4.000 inhabitants, presented an unitary organic load of 98 g/cap.d, larger than that expected by DZ-215, that is of 54g/cap.d. The founded MBAS concentration, of 6.09 mg/l, is larger than the NT-202 standard concentration for industrial throwing in the sewerage system, that is of 2.0 mg/l. This imply in a "per capita" surfactant consumption of 2.9 g/cap.d, against 4.0 g/cap.d foreseen in the Western Europe (Painter & Zabel, 1988) and 4.5 g/cap.d in Owlwood, U.K. (Holt, et al, 1995). The researched metals are all lower than the NT-202 standardized values. The cadmium was the one that recorded the larger percentage, compared with the required standard values, 29%, followed equally by lead and zinc with 18%, and yet, the larger percentage variation of "per capita" consumption increase. This increase could be a tendency associated to an excessive consumption, that by wastefulness or a surplus in the products supply, probably added to the inadequate control of these elements in the products. The found average relation BOD/QOD was  $0.6 \pm 0.17$ mg/l. The relation BOD/QOD was  $2.3 \pm 0.7$ mg/l, having reached in some samples a value higher than 4:1, which value is the background to indicate the necessity of introduction of pre-treatment system (FEEMA, NT-205) as an indicative to control a non-biodegradable organic load, to be thrown in the sewerage system, by an industrial polluter activity. This tendency must be considerate in order to search control lines to be applied in domestic sewers, foreseeing further future changes. The industrial load, can be properly controlled for d'ont pollute the environment or give rise to public costs, with contests unforeseen loads for the ETE's. The control of a diffuse load - domestic sewer - composed of the most varied household, cosmetics and hygienic products, will demand, in the near future, other lines of control, to the effect of do not reach values that could compromise the municipal sewers treatment and the environment.

**KEYWORDS:** Domestic Sewers/ Pollution Control / Metals and Surfactants / Household Products / Environmental Health.

# SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 - HISTÓRICO</b>	<b>4</b>
<b>2.1 - Detergentes</b>	<b>7</b>
2.1.1 - Química dos Produtos	7
2.1.2 - Tipos de Detergentes	8
2.1.3 - Significado Sanitário do Detergente	9
2.1.4 - Biodegradabilidade do Detergente	10
2.1.5 - Evolução do detergente	11
<b>2.2 - Metais</b>	<b>13</b>
2.2.1 - Metais no ambiente	13
2.2.2 - Significado Sanitário dos Metais	15
2.2.3 - Comportamento dos Metais	21
<b>3 - OBJETIVO</b>	<b>22</b>
<b>3.1 - Geral</b>	<b>22</b>
<b>3.2 - Específico</b>	<b>22</b>
<b>4 - JUSTIFICATIVA</b>	<b>23</b>
<b>5 - METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
<b>5.1 - Desenvolvimento Do Trabalho</b>	<b>27</b>
5.1.1 - Pesquisa Bibliográfica	27
5.1.2 - Visita Típica a Supermercado	27
5.1.3 - Análises e Técnicas Laboratoriais Analíticas Empregadas	28
5.1.4 - Avaliação dos Objetivos	29
<b>5.2 - Metodologia de campo</b>	<b>30</b>
5.2.1 - Ponto de Amostragem	30
5.2.2 - Plano de Coleta de Amostras	31
<b>5.3 - Metodologia Analítica</b>	<b>34</b>
5.3.1 - Surfactantes	34
5.3.1.1 - Equipamentos e Materiais	35
5.3.1.2 - Reagentes	35
5.3.1.3 - Análise	36
5.3.2 - Metais	38
5.3.2.1 - Equipamentos e Materiais	39
5.3.2.2 - Reagentes	39
5.3.2.3 - Descontaminação do material	39
5.3.2.4 - Digestão da amostra	40
5.3.2.5 - Análise no ICP	41

	viii
<b>6 - RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO</b>	<b>42</b>
6.1 - Parâmetros de Apoio à Discussão	43
6.2 - Surfactantes (LAS)	50
6.3 - Metais	55
6.4 - Discussão Geral	63
<b>7 - CONCLUSÕES</b>	<b>67</b>
<b>8 - BIBLIOGRAFIA</b>	<b>70</b>
<b>9 - ANEXOS</b>	<b>75</b>
9.1 - Figuras e Tabelas	76
9.2 - Notas	89



**FIGURAS E TABELAS**

Figura I - Cadeia ambiente-saúde

Figura II - Curva de calibração: Surfactantes -- Amostra 2

Figura III - Curva de Calibração: Surfactantes -- Amostra 3

Figura IV- Curva de Calibração: Surfactantes -- Amostra 4

Figura V- Curva de calibração: Surfactantes -- Amostra 5

Figura VI - Curva de calibração: Surfactantes -- Amostras 6 e 7

Figura VII - Curva de calibração Surfactantes: -- Amostras 8 e 9

Figura VIII - Curva de calibração: Surfactantes -- Amostras 10 e 11

Figura IX - Curva de calibração: Surfactantes -- Amostras 12 / 13 /14 /15 /16

Figura X - Curva de calibração: Surfactantes -- Amostras 17 e 18

Figura XI- Curva de calibração: Surfactantes -- Amostras 19 / 20 / 21

Figura XII- Hidrograma típico da cidade do Rio de Janeiro

Figura XIII- Surfactantes: Estatística de Ordem

Tabela I- Plano de Amostragem

Tabela II- Programação de Digestão da amostra em AMS

Tabela III- Padrões para Curva de Calibração: Metais

Tabela IV- Resultados de DBO

Tabela V- Resultados de DQO

Tabela VI- Parâmetros Analisados

Tabela VII- Resultados de Surfactantes

Tabela VIII-1 Resultados de Metais Metais

Tabela VIII-2 Resultados de Metais Metais

Tabela IX- Contribuição percapita-dia de metais na rede de esgotos -- afluyente de ETE

Tabela X- Carga de Metais no esgoto residencial -- exceto água de suprimento

Tabela XI- Concentração de metais: produtos domésticos de higiene e limpeza

Tabela XII- Contribuição dos esgotos residenciais: metais percapita-dia

Tabela XIII- Resultados comparativos à norma NT-202

**SIGLAS e ABREVIATURAS**

ABS alquilbenzeno sulfonato

AE -- etoxilato de álcool

AES -- sulfato etoxalato de álcool

As -- sulfato de álcool

BAB -- Branch Alquil Benzene

C<sub>10</sub> --Carbono 10

Cd -- cádmio

cm -- centímetro

CONAMA -- Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cr -- Cromo

CTAS - cobalt thiocyanate active substances

DBO -- Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO -- Demanda Química de Oxigênio

DZ -- Diretriz

ENSP -- Escola Nacional de Saúde Pública

EPA -- Environmental Protection Agency

ETE -- Estação de Tratamento de Esgotos

EUA -- Estados Unidos da América

FEEMA -- Fundação Estadual de Meio Ambiente

h -- hora

ICP -- Inductively Coupled Plasma

ICP/OES -- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Kg -- quilograma

l/hab.d -- litro/ habitante. dia

l/s -- litro/ segundo

LAB -- Linear Alquil Benzeno

LAS -- linear alquilbenzeno sulfonato

m<sup>3</sup>/h -- metro cúbico/ hora

MBAS -- Methylene Blue Active Substances

μl -- microlitro

mg/l -- miligrama / litro

N -- Normal

N -- Nitrogênio

N kj. -- Nitrogênio Kjeldahl

nm -- nanometro

NT -- Norma Técnica

PA -- Puro para Análise

Pb -- chumbo

PFA - perfluoroalkoxy (teflon)

pH -- potencial hidrogeniônico

ppm -- parte por milhão

SAS - Sulfonato Alcano Secundários

SP -- sólidos precipitáveis

ST -- sólidos totais

U.K. -- United Kingdom

USEPA -- United States Environmental Protection Agency

WHO -- World Health Organization

## 1- INTRODUÇÃO

O alto consumo de produtos domissanitários, cosméticos e de higiene, pelas sociedades contemporâneas, vêm transformando os efluentes dos domicílios residenciais, em efluentes potencialmente industriais, considerando-se os riscos que podem introduzir nas águas, bem como os efeitos tóxicos diretos ou indiretos ao Homem e à biota.

A evolução da indústria química, ao longo do tempo, provocou um progressivo avanço no consumo desses produtos nos domicílios, que entram no mercado, e pela força da mídia, vão sendo cada vez mais consumidos.

Foi a partir da segunda guerra mundial, que a expansão acelerada da indústria química, trouxe novos produtos, como medicamentos, combustíveis, explosivos, solventes, agrotóxicos, corantes, aditivos, e, outros para serem utilizados nas residências: detergentes sintéticos, pesticidas, tintas e vernizes sintéticos, sem que fossem feitos estudos de suas propriedades toxicológicas e de agressão ao meio ambiente.

A indústria de sabões tem suas raízes plantadas há 2000 anos atrás; no entanto, das indústrias químicas, foi a que mais sofreu transformações a nível de matéria prima, nas últimas décadas, com a introdução dos detergentes sintéticos. Entre 1940 e 1965 os detergentes passaram a corresponder a 80% da demanda de consumo de sabões, e a partir da década de 70, mais de 80%. ( Shreve, 1997).

Em 1970, a EPA - Environmental Protection Agency - revelou que 1/3 de todos os cursos de água americanos estavam persistentemente poluídos, e que os principais poluidores eram as minas com 60% da poluição total. Seguiam-se, despejos agrícolas com 23%, industriais com 9% e esgotos municipais com 8%.

Essa diferença, de 1% entre industriais e municipais, poderiam desaparecer, no momento em que a oferta de produtos, com potencial altamente poluidor, alcançam as prateleiras dos supermercados e são consumidos em larga escala; o apelo da mídia é muito forte, e a informação do público, quanto aos danos ambientais e perigos à saúde, ainda é incipiente. Toda a toxicidade destes produtos vai ralo a baixo, formando os esgotos domésticos.

Com o avanço da mecanização, o uso de lavadoras, de um modo geral, incrementou o uso de detergentes sintéticos. Passou-se dos sabões duros aos detergentes, bem como de produtos de recobrimentos de superfícies -- tintas, vernizes e lacas -- tradicionais à utilização de resinas sintéticas, solventes, pigmentos, secantes e plastificantes que atendem a exigências específicas de emprego particular, relativos às suas propriedades e ao tipo de aplicação, sem cuidados com a biodegradabilidade.

Atualmente, os poluentes químicos mais preocupantes são os orgânicos sintéticos e os metais tóxicos, por causarem danos ao meio ambiente e ao homem. Esses poluentes compõem produtos de consumo como detergentes, desinfetantes, polidores de metais e de móveis, pesticidas, cosméticos, produtos de higiene, tintas e assemelhados, e até mesmo particulados do ar poluído. Tudo isso vai parar nos esgotos, sendo portanto, objeto de preocupação de técnicos da área de saneamento e saúde ambiental e, por conseguinte, da área de saúde pública.

O montante da participação desses poluentes nos esgotos é ainda desconhecido, porém estima-se, que em função da grande oferta no mercado e acesso facilitado ao consumo, esteja atingindo índices indesejáveis e que merecem ser avaliados.

Steel (1966) já chamava a atenção para o fato das concentrações dos surfactantes nos esgotos serem bem variáveis, e com tendências a aumentar.

Até que ponto esse uso desenfreado, decorrente do crescimento populacional, dos grandes centros urbanos e do desenvolvimento industrial, não estaria exigindo uma nova caracterização dos esgotos domésticos? Os níveis apregoados pelas Normas de lançamentos de esgotos, vigentes, estariam compatíveis com esse avanço tecnológico, tendo em vista que o lançamento de poluentes, por esgotos domésticos, estaria alcançando níveis semelhantes aos dos lançamentos por efluentes industriais? Mais ainda, as normas de aceitação dos produtos de uso doméstico em oferta no mercado, também estão compatíveis com as necessidades atuais de controle ambiental? A busca de respostas a essas indagações, foi o que norteou este trabalho de tese.

A proposta de trabalho é avaliar a concentração de poluentes encontrados no esgoto doméstico, como surfactantes LAS e alguns metais --As, Cd, Cr, Pb e Zn-- e comparar os valores obtidos, com valores preconizados pelas normas vigentes de lançamento de esgotos, e, a influência da concentração desses poluentes na carga orgânica, que foi avaliada também por meio de parâmetros como DBO e DQO,

permitindo um diagnóstico do esgoto doméstico estudado. Só então é possível verificar se o tratamento dado pelas normas de lançamento de esgoto, aos esgotos domésticos, está adequado ao momento atual.

## 2 - HISTÓRICO

A preocupação inicial com os esgotos era de caráter sanitário e mais relacionado a aspectos de doenças transmissíveis como pode ser observado nos clássicos de esgoto, como Phelps, Fair, Imhoff e outros.

Vem a seguir a preocupação com o ambiente; e em relação ao ambiente o que mais preocupa são as indústrias. Rudolfs et al.(1950), apud Imhoff (1986), publicaram relação de tóxicos em efluentes industriais, que devem ser removidos, pois exercem influência nefasta sobre as estações de tratamento e sobre as águas receptoras. Dentre eles se encontram fenóis, cobre, arsênio, cianetos, cromo e outros. Na agricultura a preocupação é com os agrotóxicos. O uso de detergentes na indústria têxtil e outras, bem como na economia doméstica, causam dificuldades semelhantes. Bucksteeg & Thielee (1957), apud Imhoff (1986), determinam a inibição da biodegradação na presença de substâncias tóxicas. Deveria ser então, também, motivo de preocupação, os produtos domissanitários, por ter em sua composição básica substâncias consideradas tóxicas; mas toxicidade era algo que não dizia respeito a esgoto doméstico.

Da matéria orgânica encontrada nos esgotos domésticos, 60 a 80 % são considerados biodegradáveis. De 20 a 40 % são considerados compostos não inertes, e dentre eles detergentes e pesticidas, derivados de hidrocarbonetos, cujas estruturas complexas, não são de fácil degradação biológica e até mesmo considerados tóxicos.

Braile (1993) cita que, embora os detergentes sejam largamente empregados na indústria, em relação ao consumo total, o consumo doméstico supera o industrial; e que os detergentes domésticos são geralmente mais difíceis de serem biodegradados, uma vez que a concorrência de mercado, leva o fabricante a procurar lançar produtos com preços competitivos, o que nem sempre é feito respeitando a biodegradabilidade. Os produtos domissanitários, de higiene e limpeza, onde são empregados surfactantes, como nos detergentes, clareadores de superfícies, xampus e outros, estão também neste caso.

Brunner, et al. (1988) citam que esses produtos domissanitários, que contêm compostos orgânicos feitos especialmente para serem usados na água, em particular detergentes e branqueadores de superfícies, são produzidos em larga escala; em torno de



alguns quilos por ano, per capita, e, considerados como os mais importantes compostos orgânicos sintéticos encontrados nos esgotos municipais, como fonte de carbono.

Hoje, mais do que nunca, com novos poluentes surgindo, colocam em ameaça a saúde do Homem e do ambiente, e o elo entre o ambiente e a saúde se faz através da exposição do ser humano a um ambiente perigoso. Os perigos podem advir de algumas formas; de origens naturais, e a maioria derivada de atividades e intervenções humanas; para todas, os efeitos à saúde só ocorrem se o homem ficar exposto a esse perigo. O binômio ambiente - saúde pode ser mais claramente elucidado pela Figura I (Anexo1), que mostra como ocorre a exposição à poluição. Os poluentes podem chegar no ambiente por vários caminhos e serem dispersados e acumulados em diferentes meios de contaminação, como o ar, água, solo e alimentos. A exposição se dá quando o ser humano faz contato com o contaminante em um desses meios. A variação dos efeitos na saúde pode ocorrer desde um efeito sub-clínico, até a doença ou morte, dependendo da periculosidade do poluente, da severidade da exposição e da susceptibilidade do indivíduo. Este processo é dirigido por forças persistentes que estão motivadas para a criação de perigos e o aumento da probabilidade de exposição; assim, o crescimento populacional, o desenvolvimento econômico, mudanças tecnológicas, e ao lado desses, a organização social e de polícias, devem estar assentados na raiz desse problema (Corvalán et al., 1996).

Os motivos expostos acima e outros tantos mencionados neste trabalho, levam a crer que os esgotos domésticos devam ser considerados, perante os órgãos de controle ambiental, tão preocupantes quanto os efluentes industriais.

É de suma importância que se esclareça, a princípio, a abrangência de alguns termos, definições, e conceitos:

- Segundo as definições da Lei 6360 / 76 e o decreto nº 79094 / 77 são considerados, cosméticos, produtos de higiene, saneantes domissanitários (Dias, 1980):

**cosmético** - produto de uso externo, destinado à proteção ou embelezamento das diferentes partes do corpo: talcos, cremes de beleza, cremes para mãos, produtos de maquilagem, bronzeadores e similares, tinturas capilares, clareadores de cabelo, brilhantinas, tônicos capilares, depilatórios e outros;

**produto de higiene** - produto de uso externo anti-séptico ou não, destinado ao asseio ou à desinfecção corporal: sabonetes, xampus, dentifrícios, enxaguatórios bucais, desodorantes, produtos para barbear, e outros;

**saneantes domissanitários** - substâncias ou preparações destinadas à higienização, desinfecção ou desinfestação domiciliar, em ambientes coletivos ou públicos, e, lugares de uso comum e no tratamento da água, tais como: inseticidas, raticidas, detergentes, desinfetantes, e seus congêneres, destinados a aplicação em ambientes e objetos inanimados.

- **Agente tensoativo** ou surfactante -- é o princípio ativo dos detergentes -- tem a propriedade de modificar a camada superficial que separa duas fases em contato:
  - interface ar-líquido , onde as moléculas na superfície do líquido são puxadas fortemente para o interior , enquanto que as moléculas internas são atraídas uniformemente em todas as direções, rompendo assim a tensão superficial;
  - interface entre sólido e líquido, ou entre dois líquidos não miscíveis.

Modifica, portanto, as propriedades do meio líquido, diminuindo a tensão superficial e aumentando portanto o poder, umectante, dispersante, solubilizante e formador de espuma.

- **Detergente**, cientificamente, cobre também sabões, e detergentes sintéticos; no uso geral, aplica-se o termo aos sintéticos, significado este, que será empregado neste trabalho.

## 2.1 - Detergentes

### 2.1.1 - Química dos Produtos

Detergentes são misturas de várias substâncias; cada uma delas vai ter uma ação particular durante a limpeza, porém o princípio ativo é sempre um surfactante. Existem detergentes da linha de limpeza pesada, leve, de uso pessoal e para lavadoras.

A parte orgânica é composta de surfactantes, que representam 20 a 30% da composição dos detergentes; reguladores de espuma que compõem 67 a 77%; e de alguns aditivos que são responsáveis por cerca de 3% do produto. Os surfactantes são responsáveis pela modificação da tensão superficial, quando dissolvidos em água, ou da tensão interfacial quando em soluções aquosas. Holt, et al.(1995) citam dentre os surfactantes mais usados, o sulfonato de alquilbenzeno (ABS), linear alquilbenzeno sulfonato (LAS), etoxalatos de álcool (AE), sulfatos etoxalatos de álcool (AES), sulfonatos alcanos secundários (SAS) e sabões.

Os reguladores de espuma podem ser um estabilizador ou um supressor. Os supressores são geralmente substâncias hidrófobas, como, por exemplo, os ácidos graxos de cadeia longa, os silicones, e outros. Dentre os aditivos estão os inibidores de corrosão, como o silicato de sódio; inibidores de corrosão e mancha como a prata germânica; os alvejantes, peroxigenados ou a base de hipoclorito -- esse, mais raro.

A parte inorgânica é composta de reforçadores e aditivos. Os reforçadores aumentam o poder detergente; são mais versáteis que os simples abrandadores de água na retenção dos íons endurecedores; impedem a reposição da sujeira da água de lavagem sobre o tecido. São fosfatos de sódio, que por sua ação sinérgica com os surfactantes, aumentam a eficiência do detergente.

Os aditivos, como já mencionado em parágrafo anterior, representam cerca de 3% do detergente. Enquadrados nos componentes inorgânicos, são inibidores de corrosão e manchas, como o benzotriazol; abrilhantadores, que são corantes fluorescentes; e, cianantes que melhoram a brancura dos tecidos, sendo utilizado desde o anil, até materiais corantes mais novos; e ainda perfumes.

### 2.1.2 - Tipos de Detergentes

Os tipos de detergentes estão em correspondência direta com o tipo de surfactante usado como princípio ativo. A maioria dos agentes tensoativos têm molécula com um grupo hidrófilo numa das extremidades e um grupo hidrófobo na outra. A parte hidrófoba é uma cadeia de hidrocarbonetos, com 8 a 18 carbonos, linear ou ligeiramente ramificada; em alguns casos um anel benzênico substitui alguns átomos da cadeia. A extremidade hidrófila, ou seja, solúvel em água, é a parte polar da molécula, e pode ser aniônica, catiônica e não-iônica, em função do grupo associado: carboxílico, sulfato, hidroxílico, ou sulfonato, sempre usados como sais de sódio ou de potássio.

#### **Surfactantes aniônicos**

Na classe aniônica estão os surfactantes cujos radicais orgânicos têm carga negativa; são encontrados nos sabões, e, detergentes sintéticos mais usados a nível doméstico, por serem mais baratos e de mais baixo custo de produção. Sua propriedade redutora de tensão superficial é capaz de funcionar em sinergismo com a de outros surfactantes.

Os aniônicos do tipo álcoois sulfatados de cadeia longa, tendo como exemplar o laurilsulfato de sódio, foram os primeiros surfactantes a serem produzidos comercialmente; são utilizados combinados com outros surfactantes, para formar produtos com características desejáveis.

Os do tipo sulfonato são, principalmente, compostos derivados de ésteres, amidas e alquilbenzenos, onde os principais representantes são os alquilbenzeno sulfonatos (ABS) cuja matéria prima é um tetrâmero de polipropileno (não biodegradável), hoje sendo substituídos, pelos linear alquilbenzeno sulfonatos (LAS) que são mais biodegradáveis.

#### **Surfactantes catiônicos**

Catiônicos são surfactantes em que o radical orgânico tem carga positiva. Não são compatíveis com os surfactantes aniônicos (Eckenfelder, 1989), com os quais formam precipitado insolúvel. Em sua maioria, são sais quaternários de amônia, com estrutura semelhante ao cloreto de amônia, sendo cada hidrogênio substituído por um radical orgânico; um exemplar é o cloreto de cetilpiridínio (Ceepryn).

Em geral têm um poder detergente fraco, formam pouca espuma, por isso não são usados como detergentes clássicos de uso domésticos.

São dotados de poder bactericida elevado contra germes gram-negativos, sendo muito empregados em desinfetantes hospitalares para lavagem de fraldas, ou outro qualquer material que contenha urina; hoje já são encontrados em amaciantes para roupas. Utilizados ainda como anti-sépticos da pele, como saneantes em laticínios e estabelecimentos de alimentos. São também fungicidas, atuando sobre certos protozoários patogênicos. São de toxicidade relativamente baixa, com ausência de poder corrosivo.

### **Surfactantes não-iônicos**

Não se ionizam na água. Para se tornarem solúveis precisam da presença em suas moléculas de polímeros de óxido de etileno. São bons emulsificantes, porém não espumam, por isso a sua aceitação no mercado está mais restrita ao uso de lavanderias, e como amaciantes; têm algum poder germicida.

São mais caros e representam apenas 10% do volume dos agentes tensoativos consumidos.

### **2.1.3 - Significado Sanitário do Detergente**

- A dose letal para o Homem é de 25 g/kg de peso corporal. Casos fatais de envenenamento por detergente, não são conhecidos;
- Causam destruição da flora intestinal, provocando diarreia permanente;
- Detergentes com enzimas, provocam reações alérgicas;
- São depressores da tensão superficial, sendo prejudiciais aos microorganismos, interferindo nos processos normais de divisão celular, crescimento e sobrevivência.
- Detergentes catiônicos são bactericidas, e mais tóxicos do que detergentes aniônicos.
- Favorecem à eutrofização, por terem na sua composição polifosfatos;

- Alteram profundamente as condições de vida de animais aquáticos, cuja locomoção depende fundamentalmente da tensão superficial;
- Diminuem a capacidade de oxigenação da água;
- Dificultam o tratamento das águas residuárias.

#### 2.1.4 - Biodegradabilidade do Detergente

O comportamento bioquímico dos detergentes vai depender da estrutura química do agente tensoativo. Surfactantes com moléculas de cadeia longa, degradam-se melhor do que os de cadeia curta e ramificada; detergentes sintéticos a base de éster ou amidas, são hidrolizáveis, formando ácidos que servem como fonte de alimento para bactérias; os detergentes a base de óxido de etileno, são suscetíveis à decomposição biológica.

Alguns surfactantes, como o alquilbenzeno sulfonato, derivado do tetrapropileno, em função do grupo alquil e do anel benzênico, principalmente quando ligado ao carbono terciário do grupo da cadeia ramificada, são altamente persistentes, resistindo após tratamento, deixando um resíduo permanente, provocando poluição em águas superficiais e subterrâneas. Portanto os LAS, embora mais leves, não estão eximidos de ser um poluidor recalcitrante (Sawer & Mc Carty, 1978).

Tabor & Barber (1996) descrevem o LAS como uma mistura de homólogos, tendo o comprimento da cadeia alquil variando de C10 a C14, com isômeros onde o fenil assume uma posição do 2 a 7, resultando em 26 isômeros. Por essa variabilidade em sua estrutura, o LAS tem uma solubilidade aquosa que varia de 0,2 a 160 mg/l (Games, 1982; apud Tabor&Barber, 1996) e um coeficiente de distribuição água/sedimento, variando de 1000 a 6000 L/Kg (Hand, et al.; 1990 -- apud Tabor&Barber, 1996). A variação do comprimento da cadeia alquil insubstituível, faz com que cada isômero tenha características diferentes, relativas a adsorção e a biodegradabilidade.

Swisher (1987) estabelece que a taxa de biodegradabilidade aumenta com o aumento da distância entre o grupo sulfonato e a extremidade mais afastada na cadeia alquil; 2-fenil C12 LAS por exemplo, se degrada mais rápido do que 6-fenil C12 LAS, e, C13 LAS se degrada mais rápido que C10 LAS.

O LAS é não volátil, não provocando partição na atmosfera, sofrendo muito pouco efeito de reações de fotólise e hidrólise, no ambiente (Games, 1982 e Holysh; et.al., 1986; apud Tabor & Barber, 1996).

A avaliação de biodegradabilidade de detergentes através de DBO é um método grosseiro, porém, utilizando-se a relação DBO / DQO, pode ser feita uma avaliação mais consistente (Braile, 1993):

$DBO / DQO \geq 0,6$  é possível degradação biológica sem aclimação

$DBO / DQO \geq 0,2$  é possível degradação com aclimação

$DBO / DQO \cong 0$  não é possível degradação biológica.

Hoje, já se busca fazer monitoramentos que não sejam fundamentados apenas em análises físico-químicas de DBO, mas em métodos biológicos. Métodos que permitem um monitoramento contínuo e mais rápido de DBO, empregando sensores microbianos, tais como: *Bacillus subtilis*, *Trichosporon cutaneum*, *Escherichia coli*, e outros (Karube, et al., 1977); bem como outros métodos de ecotoxicidade, com organismos como peixes e microcrustáceos.

### **2.1.5 - Evolução do detergente**

Em virtude da poluição que vinham causando, ficou estabelecido a partir da década de 60, que os detergentes de usos doméstico e industrial, lançados nos esgotos, deveriam ser modificados, para que pudessem ser decompostos biologicamente.

A pesquisa à um surfactante mais facilmente degradável, levou ao desenvolvimento de um hidrocarboneto de cadeia retilínea para se ter o derivado benzênico -- linear alquilbenzeno (LAB) -- um detergente leve. Seu derivado sulfonado, o LAS, vem sendo o mais usado nos EUA.

Segundo a USEPA (<http://www.epa.gov>, 1987), o LAS compete no mercado com outros tipos de surfactantes a base de álcoois, como os álcool éter sulfatos (AES), e os sulfatos de álcool (AS). Uma série de outros novos surfactantes concorrem, em menor escala, com o LAS, que teve seu pico de consumo nos EUA em 1990; nos países em desenvolvimento, especialmente na Índia e na China, o seu uso é crescente.

Tabor & Barber (1996), citam que do total de surfactantes usados nos EUA em 1990, cerca de 34% correspondeu ao LAS, e que durante 1991 foram consumidos  $390 \times 10^6$  Kg, dos quais 88% sob a forma de detergentes para lavanderias e produtos de limpeza.

Foram produzidos em 1994 nos EUA, na Europa ocidental e no Japão, acima de 900 mil toneladas de LAB, e menos de 90 mil toneladas de alquilbenzeno duro (BAB), que são a base dos LAS e ABS, respectivamente. Só existem atualmente, apenas três fabricantes de BAB entre as áreas de grandes potências; dois no Japão e um na Europa Ocidental. Nos países mais desenvolvidos, nos últimos 30 anos, os surfactantes mais usados em produtos domésticos têm sido os LAS, em função de sua biodegradabilidade. O ABS, fica com sua aplicação restrita ao setor industrial, em lubrificantes e emulsificantes agrícolas. As três grandes classes de detergentes domésticos: pó, líquido para lavanderia, e líquido para cozinha, do tipo LAS, representa um consumo total de 85 a 90% nos grandes países, sendo que os em pó são os mais consumidos: 94% no Japão, 85% na Europa Ocidental e 60% nos EUA.

Segundo Castro et al. (1979), no Brasil, os surfactantes aniônicos encontrados nos detergentes, estão na faixa de 12,2% nos do tipo líquido e 22,5% nos em pó.



## 2.2 - Metais

### 2.2.1 - Metais no ambiente

Os metais circulam no ambiente, através dos ciclos biogeoquímicos naturais, interagindo portanto com o meio biótico, e com o próprio meio abiótico do qual são parte integrante. A alma do ecossistema é a cadeia trófica, e a circulação desses elementos químicos, através do fenômeno da Biomagnificação vai sofrer uma “explosão” (Carvalho, 1980) no final dessas cadeias. A extensão da biomagnificação, varia, com a substância e com a natureza dos seres que integram a cadeia.

Plantas e animais contém muitos dos elementos naturais que se encontram na tabela periódica, como elemento necessário à sobrevivência, ao crescimento e a sua multiplicação. Alguns em quantidades maiores -- os macrominerais -- cálcio, fósforo, sódio, potássio, silício e magnésio; outros indispensáveis, mas em quantidades bem menores -- os oligoelementos -- zinco, ferro, cobre, manganês, cromo, selênio, cobalto e molibdenio. A acumulação desses elementos no organismo, se em níveis maiores do que os necessários para um crescimento médio, ou em quantidades maiores do que a quantidade média necessária para os organismos, é que deve ser avaliada (Peterson, 1971). Existe ainda o grupo dos minerais tóxicos, ou seja, aqueles que provocam intoxicação aguda ou crônica e que não apresentam funções biológicas definidas; os principais são: alumínio, arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio.

Esse trabalho está votado para alguns desses metais -- *Zn, Cd, Cr, Pb e As*:

O **Zn** sendo resistente à corrosão atmosférica é usado nos processos de galvanização, na produção de produtos químicos como o óxido de zinco, em produtos farmacêuticos, cosméticos, inseticidas, pigmentos para tintas.

O **Cr** é encontrado na forma de pigmentos. Raramente é encontrado em águas naturais. É utilizado na fabricação de tintas e corantes, explosivos, cerâmica, papel, e, em curtumes e galvanoplastias.

O **Cd** é encontrado na natureza, apenas na sua forma inorgânica e principalmente na forma de sal e sulfetos, geralmente associado ao Zn. É

encontrado em farinhas refinadas, carnes de fígado e rins, café, chá, cigarros, materiais odontológicos, em fertilizantes, em pigmentos, em ligas metálicas como Ni-Cd, Au-Cd, em cerâmicas, em esmaltagens, manufatura de bijuterias, fotografia, baterias recarregáveis de NI-Cd.

O **Pb** é encontrado naturalmente, com mais frequência, na forma de sulfeto(galena); é empregado em tintas, tintura de cabelo, tubos de pasta dental, alimentos enlatados (emenda das latas), bebidas, cigarros, na vitrificação de recipientes de cerâmica, pesticidas, agrotóxicos, e, em alguns países ainda, na gasolina (na forma tetraetila) e em encanamentos.

O **As** é utilizado em banhos em fundições, encontrado em vidros, em detergentes (Jenkins, et al., 1994) e em herbicidas.

A forma química (especiação) em que esses elementos são acessados, é que vai determinar sua biodisponibilidade (Carvalho et al., 1992), seu metabolismo no organismo e sua toxicidade: em espécies redox sensíveis, como por exemplo o cromo --  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$ ; em compostos de alto peso molecular que são de interesse na área de toxicologia; em espécies organometálicas, como as encontradas em biocidas, catalisadores, estabilizantes, pigmentos e em outros produtos de consumo da vida moderna; ou ainda co-precipitados com oxi-hidróxidos de Fe e Mn, carbonatos e sulfatos, quando parte integrante da massa de resíduo líquido.

Jenkins & Russel (1994) mostram a contribuição de metais para a carga de metais nos esgotos domésticos, provenientes de produtos domésticos de limpeza: detergentes líquidos e em pó para lavanderia, para máquinas de lavar louça e para pia; branqueadores líquidos e em pó. A maior contribuição é do arsênio com 73% , seguido do cádmio com 6,5%, cromo com 5,6% , e níquel com 3,2%; os demais metais estudados, como chumbo, zinco, mercúrio, prata e cobre, contribuíram com 0,5% dos metais presentes. Justificam a predominância do arsênio, como impureza agregada aos fosfatos utilizados nesses produtos de limpeza.

Comber (1996) buscou quantificar a contribuição de metais tóxicos a serem lançados nas redes de esgotos, provenientes de esgotos domésticos, tomando amostras, para análise, de produtos de consumo de uso doméstico, como os de higiene, limpeza e cosméticos: condicionadores de roupa e cabelo, banhos de espuma, xampus de usos comuns, limpadores de piso, detergentes, e outros, assemelhados. A concentração de metais nesses produtos, de um modo geral, foi de pequena significação; porém, os sabões em pó, mostraram ter elevada concentração de *Cu*, *Zn* e *Cd*. O sabão em pó mostrou-se uma fonte significativa de cádmio, presente como impureza nos fosfatos usados como agentes coadjuvantes, que compõem até 30% p/p dos detergentes, o que implicaria numa significativa carga de cádmio nos esgotos. Produtos pós-barba, xampus, pomadas, cremes para o corpo e maquiagem, desodorante e talco possuem zinco na sua formulação. Xampus medicinais, por exemplo, contém 1% p/p de peritionato de zinco, como anti-séptico.

### **2.2.2 - Significado Sanitário dos Metais**

Os metais circulam no ambiente, através dos meios ar, água, e solo, e ao estabelecer intercâmbio contínuo com os seres vivos, propiciam condições essenciais à vida, quando têm funções biológicas definidas, ou, danos à saúde, se for um metal tóxico.

A toxicidade de um composto no organismo, está associada à facilidade em atravessar a biomenbrana, e interagir com os componentes celulares, alterando a taxa de divisão celular, a respiração, a fotossíntese e a produção de ATP.

Os metais tóxicos são cumulativos no organismo, principalmente no tecido adiposo; ficam aí armazenados sob a forma orgânica, até se combinarem com proteínas e lipídios, circulando no sangue e danificando os rins, pulmões e aparelho cardiovascular. Alguns desses metais podem causar intoxicações agudas.

Do corrente estudo fazem parte metais tóxicos, e, metais “essenciais” que dependendo da forma e concentração em que se encontram, conferem toxicidade ao meio:

## ZINCO

Dentre as várias funções do zinco, no organismo humano, podemos citar: formação de células do sistema imunológico; participação da síntese de insulina, de DNA e de proteínas.

O excesso de *Zn* no ser humano provoca descoordenação motora, alucinações, confusão mental, anemia, intolerância ao álcool e distúrbios gastrointestinais.

Sofre antagonismo, no que diz respeito a absorção, por outros minerais como *Cu*, *P*, *Cd*, e *Pb*.

É encontrado em leguminosas (vagens) e em verduras verdes. As necessidades diárias de *Zn* por um adulto são de 20-50 mg.

A dose de referência para não haver riscos de efeitos deletérios sobre o tempo de vida é de 0,3 mg/kg/dia para adulto, com 70 kg, e não há evidências de carcinogenicidade humana e animal (EPA, 1996).

Nos tratamentos biológicos, por ser anti-séptico, quando em altas concentrações, inibe o processo, sendo considerado tóxico para os microorganismos (Beyenal, 1997).

Pode ser encontrado na forma de precipitados orgânicos, nos sedimentos. A alta concentração encontrada em moluscos e crustáceos na baía de Guanabara (Carvalho & Lacaerda, 1992) demonstra a provável importância do zinco no metabolismo desses animais, como um importante constituinte em cerca de 90 diferentes enzimas (Bowen, 1979; apud Carvalho & Lacerda, 1979).

## CROMO

Uma das funções mais importantes do  $Cr^{+3}$ , para o ser humano, é como regulador da entrada de glicose na célula, tendo ainda a capacidade de reduzir os níveis de colesterol no sangue. A arteriosclerose e diabetes, estão diretamente relacionadas à deficiência do cromo trivalente, que também desempenha papel relevante na síntese de serotonina, diretamente ligada aos estados depressivos. As necessidades diárias de um adultos são de 50-200 mcg.

A dose de referência para não haver riscos de efeitos deletérios sobre o tempo de vida é de 0,005 mg/kg/dia, para um adulto de 70 kg, e não há evidências de carcinogenicidade humana e animal (EPA, 1996).

O  $Cr^{+6}$  é tóxico, irritante e corrosivo para as mucosas, podendo levar a ulcerações nasais e cutâneas. Provoca distúrbios renais, hepáticos e circulatórios.

## CÁDMIO

É insolúvel em água e solúvel em ácidos minerais, não apresentando função biológica, portanto, um metal tóxico.

Não ultrapassa a barreira placentária, como o *Pb* e o *Hg*.

Causa sérios danos aos rins, onde tende a se alojar. O fígado, o pâncreas e a tireóide são outros sítios alvos, sendo eliminado muito lentamente.

O cádmio é tóxico a concentrações relativamente baixas, para varias espécies. Não há, evidências de carcinogenicidade e a dose de referência para não haver riscos de efeitos deletérios sobre o tempo de vida é de 0,0005 mg/kg/dia

(EPA,1996). Alguns sintomas de intoxicação: elevação da pressão sanguínea, cardiomegalia, oligúria, anúria, queda da imunidade, aumento da próstata, enfraquecimento ósseo, dores nas juntas e anemia. A toxicidade do cádmio pode ser inibida em presença de outros metais como o *Zn*, *Se*, *Cu* e *Ca*.

A dose letal, para o homem adulto com peso de 60 kg, é da ordem de 0,35g (Fabre et al.; apud Ossanai, 1980).

Irrigações com águas poluídas por *Cd*, podem contaminar o solo e reforçar a sua entrada na cadeia alimentar; arroz e trigo cultivados em zonas poluídas pelo cádmio, podem acumular quantidades superiores a 1 mg/Kg (Batalha & Parlato, 1977; apud Ossanai, 1980).

Caso clássico de contaminação ambiental por cádmio, foi o ocorrido no vale do rio Jintsu, Toyama - Japão, onde o consumo de água poluída provocou a doença de Itai-Itai (Ai-Ai), que levou à morte, na metade das ocorrências. A doença se caracteriza por sintomas reumáticos com intensa dor nos ossos, provocada pela perda de minerais, como o *Ca*, tornando os ossos flexíveis.

## CHUMBO

O *Pb* pode ser considerado o metal que mais causa intoxicações humanas, acidentais ou ocupacionais, que recebem a denominação de saturnismo. Os principais sintomas, agudos são: dores abdominais intensas, constipação, diarreia, náuseas, vômitos, anemia, perda do apetite, gengivite -- apresenta linha verde-escuro na gengiva, fraqueza muscular, rigidez, encefalopatias, retardamento mental, e, em crianças, distúrbios na aprendizagem.

A toxicidade do *Pb* é complexa como a dos compostos mercuriais, dependendo em grande parte da inibição de certos sistemas enzimáticos fundamentais.

Por evidências em estudos animais, seu potencial carcinogênico está enquadrado na categoria de “provável risco de câncer” (EPA, 1996).

Pode ser absorvido pela pele, quando ligado a estruturas orgânicas como por exemplo o chumbo tetraetila; pela via oral sob a forma de sais solúveis; ou, por via respiratória quando então os vapores de compostos orgânicos são rapidamente absorvidos ao nível dos alvéolos pulmonares. Provoca alterações nervosas e cerebrais de caráter irreversível. Agride o trato gastrointestinal (Skerfving, 1993) e os rins. Age sobre o tecido ósseo, deslocando o cálcio, com o qual se antagoniza, provocando osteoporose.

Os ácidos contidos em alimentos e bebidas, particularmente em vinhos, combinam-se com o chumbo para formar sais solúveis que são altamente tóxicos.

Dependendo da forma como ele se apresenta, no meio aquático, haverá diferentes graus de toxicidade (Lund, 1971).

## ARSÊNIO

O arsênio é classificado como carcinogênico para o Homem; a dose de risco de câncer para adultos de 70 kg é de 0,002 mg/l (EPA, 1996).

O arsênio sob a forma orgânica ( $\text{As}^{+5}$ ) ou, elementar, conforme é encontrado na natureza, não é muito tóxico, pois pode ser metabolizado e eliminado pela urina. A forma trivalente ( $\text{As}^{+3}$ ), é a mais perigosa sob o ponto de vista toxicológico; mais tóxica (Nriagu, 1994; apud Hering, 1996).

O mecanismo de intoxicação se dá através da ligação com o grupamento sulfidril (SH), das proteínas e enzimas.

O contato desse metal com a pele, na forma orgânica ou inorgânica, provoca necrose, após a penetração dérmica.

No nível sistêmico, o arsênio absorvido por via oral, provoca lesões graves ao aparelho gastrointestinal; pode provocar vasodilatação; doses maiores podem causar efeitos pronunciados sobre o sistema circulatório; pode também provocar necrose no miocárdio e hipotensão;

O arsênio ocorre em numerosas formas orgânicas, como por exemplo arseniato metil-monosódico, de origem sintética, em herbicidas arceniacaís .

Na biota o arsênio está presente nas formas orgânicas, incluindo as mais complexas espécies orgânicas, como os arsenoaçúcares (Cullen et al., 1989; apud Hering, 1996).

É preciso enfatizar alguns aspectos gerais quanto a esses contaminantes; estimar uma total exposição média, os índices de exposição potencialmente carcinogênicos, e, dados tóxico-cinéticos. Estes aspectos permitem avaliar os riscos à saúde humana, que vão depender da forma como esses elementos são acessados, e, das fontes de acesso, que podem ser o ar, o alimento, a água, o solo e os produtos de consumo (Meek & Hughes, 1994).

As várias formas ou espécies de metais que ocorrem no ambiente é que vão mostrar o potencial de risco à saúde que a eles está associado: o  $Cr^{+3}$  é essencial ao organismo, e o  $Cr^{+6}$  é altamente tóxico -- carcinogênico (Hughes et al., 1995) -- e no entanto nos parâmetros de controle, normalmente as concentrações estão expressas em relação ao total desse elemento. O arsênio na forma inorgânica, quer  $As^{+3}$  ou  $As^{+5}$  é mais tóxico ao homem do que na forma orgânica (Nriagu, 1994; apud Hering, 1996); a forma orgânica está muito mais presente na biota, embora represente uma pequena fração do arsênio total (Anderson & Bruland, 1991; apud Hering, 1996).



Os metais interferem nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias (Eckenfelder, 1989). Em baixas concentrações podem estimular as reações, ou inibir o processo, se houver um incremento. A presença de mais de um metal num despejo, produz um efeito interativo (Ting et al., 1991-- apud Beyenal, et al., 1997). Geralmente uma mistura de metais pode produzir efeitos como sinergismo, antagonismo ou até mesmo de não-interação. Embora os efeitos interativos da mistura de metais seja extremamente complexo, a toxicidade dos metais num processo de tratamento biológico, vai depender da concentração e até mesmo da ordem em que esses metais surgem no despejo (Beyenal; et al., 1997).

### **2.2.3 - Comportamento dos Metais**

Os metais, são afetados pelo potencial hidrogeniônico, dureza, matéria orgânica, e pela presença de outros metais.

Os efeitos interativos da mistura de metais é extremamente complexo, podendo ocorrer na forma de: sinergismo -- ocorre quando o efeito de um metal é incrementado na presença do outro; antagonismo -- quando o efeito de um é neutralizado na presença de outro; não-interação -- efeito da não influência na presença de outro.

A biomagnificação, fenômeno particular da cadeia trófica, ocorre quando uma substância se acumula com facilidade nos organismos, por não ser excretada com facilidade e não interferir na respiração (Carvalho, 1980). A concentração de tóxicos pode ser milhares de vezes superior àquela encontrada no meio, sendo que essa sobrecarga, vai se manifestar sempre no final da cadeia. A extensão desta magnificação, vai ser função do número de organismos contaminados, da natureza dos seres que integram a cadeia e da substância envolvida. As ostras, por exemplo, podem juntar 318000 vezes mais cádmio e 110300 vezes mais zinco, do que o existente unitariamente na água (Ossana,1980); e esses metais tóxicos vão todos parar nas águas, através dos despejos produzidos pelo Homem -- Ser integrante da cadeia trófica.

A biodisponibilidade, ou seja, a capacidade de interação de uma substância tóxica com o organismo, vai depender da forma como essa substância se apresenta no ambiente, ou seja da especiação (Hughes et al., 1995).

Os metais se apresentam em duas formas básicas: a fase dissolvida, incluindo, íons hidratados, complexos orgânicos e inorgânicos e ainda dispersões coloidais, e, a fase particulada que envolve adsorções. As formas iônicas e as lipossolúveis são as mais tóxicas.

O *pH* desempenha papel importante no grau de toxicidade desses metais. A diminuição, libera íons metálicos em complexos fracos; *pH* aumentado possibilita a formação de hidróxidos, altamente solúveis; já um *pH* próximo da neutralidade, diminui a biodisponibilidade, logo, a toxicidade.

A toxicidade de um composto no organismo, está associada à facilidade para atravessar a biomenbrana, e interagir com os componentes celulares. Essa interação vai depender da espécie química, e algumas delas irão: se ligar a proteínas extracelulares; se adsorver nas paredes celulares; se difundir na membrana e afetar diretamente as reações bioquímicas, inibindo o sistema enzimático ou liberando enzimas proteolíticas que destrõem as proteínas celulares. Os sais de metais tóxicos são precipitantes de proteínas, o que implica numa interferência forte, nos mecanismos celulares, podendo causar a morte da célula (Pelczar, 1980).

### **3 - OBJETIVO**

#### **3.1 - Geral**

*Proteção à saúde do homem e do ambiente.*

#### **3.2 - Específico**

*Verificar se as Normas vigentes, da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, para lançamento de esgotos, FEEMA DZ-215\_ “Diretriz de Controle de Carga Orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de Origem não Industrial” e NT 202-R10 \_ “ Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos” estão compatíveis com os avanços de tecnologias e consumo, através da avaliação de esgoto doméstico.*

## 4 - JUSTIFICATIVA

Através da água muitas doenças podem ser transmitidas ao homem, uma vez que é recurso natural imprescindível à existência humana, como alimento ou como elemento de higienização.

A captação de água para consumo humano se dá em mananciais subterrâneos, ou em mananciais de superfície -- represas, lagoas ou rios, que também recebem despejos de efluentes oriundos das atividades humanas e que representam usos conflitantes. Nem sempre os mananciais têm condições de sofrer autodepuração, eliminando os poluentes; a extensão não é suficiente, ou se dá a ação inibidora pelos próprios poluentes. Esses poluentes, dificultam o tratamento das águas residuárias e das águas de abastecimento. Em alguns casos, mananciais são considerados impróprios para exploração, pois mesmo que a água viesse a ser tratada, por processos convencionais, certos poluentes persistiriam.

Poluentes biológicos ou químicos, podem atingir o homem através da ingestão direta de água, pelo contato com a pele e mucosas, ou através dos alimentos por via de irrigação ou preparo (Rouquariol, 1993).

As doenças transmitidas por agentes biológicos, como as do grupo de infecções intestinais, são bem conhecidas da sociedade como um todo, pois algumas delas, são causadoras de altas taxas de mortalidade infantil, em localidades com carência de infra-estrutura sanitária.

Os agravos à saúde introduzidos por poluentes químicos, estão apenas começando a ser divulgados; essas doenças podem ser contraídas, por indivíduos em contato com esses poluentes, independente do tipo de ambiente, se doméstico ou de trabalho. De acordo com o poluente químico dissolvido na água, poderão ser contraídas diversas doenças: fluorose -- excesso de flúor na água, ou seja concentrações maiores que 1,5 mg/l; saturnismo -- provocada pelo chumbo, modificando o equilíbrio sanguíneo; cianose -- doença azul -- pela presença de nitratos; e, outros agravos provocados por compostos também tóxicos, muitos deles, no mínimo, potencialmente carcinogênicos. Os detergentes, por exemplo, trazem problemas de ordem intestinal, provocando diarreia permanente.

Os efluentes industriais, a níveis de toxicidade dos lançamentos de efluentes líquidos, são a grande preocupação dos órgãos ambientais; é preciso conhecer a capacidade de autodepuração do corpo receptor, para que se controle o lançamento de efluentes líquidos, sendo estabelecidos critérios para esses lançamentos. No Brasil, esse controle, se dá pela Resolução Nº 20 do CONAMA, cumprida através das legislações estaduais.

Os esgotos domésticos, dentro da realidade atual, poderiam ser considerados um efluente que atende às características de biodegradabilidade a ele auferidas, pela legislação estadual, FEEMA, segundo a norma DZ-215 ou, às de um “efluente industrial” como preconizam as normas DZ-205.R-5 -- *“Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial”* e NT- 202.R-10 -- *“Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos”* ? Se assim for, deverá atender ao regulamentado pela norma NT-202 , a qual estabelece níveis de concentração máxima de algumas substâncias passíveis de serem encontradas no efluente.

Uma vez que, efluentes líquidos provenientes de “atividades poluidoras”, poderão também ser lançados em redes públicas de esgotos, juntamente com os esgotos de origem não industrial, precisam estar sob as mesmas condições de controle. Deve ser observado o atendimento aos padrões de qualidade adequados aos diversos usos benéficos da água, segundo à resolução CONAMA Nº 20 de 18 de junho de 1986, e portanto à NT-202.R-10/dez 86 , que é mais restritiva ainda para alguns parâmetros.

A NT- 202.R-10 no seu texto salienta alguns aspectos que cabe transcrever, como os itens 2. / 3.3. / 3.6. e 4.7. :

“2. Esta norma técnica aplica-se aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, provenientes de atividades poluidoras, em águas interiores e costeiras superficiais ou subterrâneas do Estado do Rio de Janeiro, através de quaisquer meios de lançamento, inclusive da rede pública de esgotos.”

“3.3. Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou lançamentos individualizados as concentrações máximas vigentes nesta Norma Técnica aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto, após a mistura, a critério da FEEMA.”

“3.6. A FEEMA poderá estabelecer exigências quanto à redução de toxicidade dos efluentes líquidos ainda que os mesmos estejam dentro dos padrões preconizados por esta Norma Técnica.”

“4.7. Concentração máxima das seguintes substâncias:

Substâncias	concentração máxima
alumínio total	3,0 mg/l
arsênio total	0,1 mg/l
bário total	5,0 mg/l
boro total	5,0 mg/l
cádmio total	0,1 mg/l
chumbo total	0,5 mg/l
cobalto total	1,0 mg/l
cobre total	0,5 mg/l
cromo total	0,5 mg/l
estanho total	4,0 mg/l
ferro solúvel	15,0 mg/l
manganês solúvel	1,0 mg/l
mercúrio total	0,01mg/l
níquel total	1,0 mg/l
prata total	0,1 mg/l
selênio total	0,05mg/l
vanádio total	4,0 mg/l
zinco total	1,0 mg/l
amônia	5,0 mg/l
cloro ativo	5,0 mg/l
cianetos	0,2 mg/l
índice de fenóis	0,2 mg/l
fluoretos	10,0 mg/l
sulfetos	1,0 mg/l
sulfitos	1,0 mg/l
pesticidas organofosforados e carbamatos	0,1 mg/l
hidrocarbonetos alifáticos halogenados	

voláteis	0,1 mg/l
hidrocarbonetos alifáticos voláteis totais	1,0 mg/l
sulfeto de carbono	1,0 mg/l
substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno	2,0 mg/l ”

É preciso lembrar que o efluente industrial requer, muitas vezes, um tratamento químico especial, em função de substâncias que contém, e que caracterizam uma determinada atividade específica. São comuns efluentes com óleos, graxas, ácidos orgânicos e inorgânicos, álcoois, aldeídos, fenóis, amônia, cianetos, enxofre, ferro, fluoretos, chumbo, zinco, amido, celulose, e outros. Em geral o tratamento dado aos efluentes industriais é mais dispendioso e mais complexo, do que o de esgotos sanitários biodegradáveis; um exemplo típico, é o caso das Galvanoplastias, que tratam seus despejos através de três linhas distintas: cianetos, cromo, e uma terceira envolvendo cobre, zinco, cádmio, níquel.

Nos esgotos domésticos e em outros despejos provenientes de atividades poluidoras não industriais, como de edifícios públicos, centros comerciais, hotéis, restaurantes, mercados, escolas, estabelecimentos de serviços de saúde -- hospitais, laboratórios, consultórios dentários, e assemelhados -- e outros, estão presentes também alguns dos poluentes normalmente encontrados nos efluentes industriais, tais como:

- arsênio ⇒ pesticidas e detergentes
- chumbo, prata, amônia, cádmio ⇒ tinturas de cabelo
- fenóis ⇒ desinfetantes
- hidrocarbonetos ⇒ pesticidas, tintas, detergentes
- titânio, cromo, zinco, cádmio, chumbo ⇒ tintas
- mercúrio ⇒ amálgamas.

Todos esses aspectos aqui abordados, evidenciam a preocupação desse estudo proposto, de estarem ou não apropriadas as normas de lançamento de esgotos. Estas substâncias recalcitrantes deverão ser avaliadas, em função de sua concentração no esgoto em estudo, para que sejam tiradas conclusões preliminares, quanto ao atendimento à DZ-215 e NT-202. Quando houver tratamento convencional, se o esgoto bruto estiver, realmente, com novas características, deverá então, também, atender a

aspectos da DZ-205 -- Diretriz de Controle de Carga Orgânica de Origem Industrial -- mais especificamente, no que tange ao item 5.2: Redução de Matéria Orgânica Não Biodegradável e de Compostos que Interferem na Biota Aquática e nos Sistemas Biológicos de Tratamento.

## **5- METODOLOGIA**

### **5.1- Desenvolvimento Do Trabalho**

#### **5.1.1 - Pesquisa Bibliográfica**

A busca de dados sobre toxicidade em esgotos domésticos, no presente momento, é algo exaustivo, já que o mesmo até então tem sido considerado biodegradável, cedendo espaço aos de efluentes industriais, em relação ao número de trabalhos publicados nos periódicos e revistas especializadas.

Consultas a bases de dados científicas, e à Internet, nos levou a algumas publicações específicas sobre agentes tóxicos em esgoto doméstico. O que mais se levantou, nessa busca, foram dados ligados à efluentes industriais, à solos e à poluição em rios, que nos serviram como termo de comparação. Trabalhos envolvendo esse aspecto de elementos recalcitrantes, em esgotos domésticos, apareciam, comparativamente, em número bem reduzido.

#### **5.1.2 - Visita Típica a Supermercado**

As visitas a supermercados foram feitas para uma sondagem prévia, que seria indicativa, como ponto de partida para a escolha de algumas das substâncias padronizadas pela NT-202, a serem pesquisadas dentro do esgoto doméstico, como proposto nesse trabalho. Não há condições, em princípio por limitação de tempo, de serem avaliadas as concentrações no esgoto, de um grande número de substâncias contempladas na norma; daí a necessidade de se sondar as substâncias envolvidas nos produtos mais consumidos, e que provavelmente seriam as mais representativas em função da carga orgânica gerada.

Foram planejadas, inicialmente, visitas a três supermercados em áreas distintas na grande-Rio, para que se pudesse ter uma noção geral a nível de consumo dos principais produtos domissanitários, de higiene e cosméticos, mais comercializados, independente de marca: Carrefour no bairro de Barreto-São Gonçalo, Dalls em Vista Alegre-Rio de Janeiro, e Sendas em Ingá-Niterói. Foi então, feita revista sumária, em dias seqüenciais, das ofertas nas prateleiras, e seu confronto com informações da gerência quanto ao nível de consumo.

Uma vez definido o ponto de amostragem, em um condomínio na Barra da Tijuca-Rio de Janeiro, foi feita uma visita a três supermercados, que abrangem a área escolhida para estudo, buscando confirmar os dados levantados inicialmente, para dentro dessa área de influencia estudar de modo sumário os esgotos: Carrefour, Paes Mendonça e Bon Marchê; todos na Barra da Tijuca.

Do levantamento feito sobre o tipo de produtos de higiene, limpeza e cosméticos, de maior saída, nos supermercados visitados, a indicação é para os detergentes, seguido dos demais produtos para limpeza, do tipo líquido. A consulta aos rótulos das embalagens de produtos de higiene, limpeza e cosméticos, de diversas marcas, mais consumidos, nos permite chegar aos compostos formadores desses produtos: surfactantes aniônicos / surfactantes não-aniônicos / surfactante aniônico biodegradável / alquilbenzeno sulfonato de sódio / tensoativo aniônico anfótero / éter glicólico / xileno sulfato de amônio / lauril éter sulfonato de amônio / lauril éter sulfonato de sódio / álcool graxo etoxilado / polímero carboxivinílico / alvejante / formol / sal inorgânico / amônia óxida /, carbonato de cálcio / hidróxido de sódio / peróxido de hidrogênio / pirofosfato de sódio / ácido fosfórico / óxido de zinco / coadjuvante / seqüestrante / solubilizante / alcalinizante / corantes artificias. Das substâncias predominantes, envolvidas nos compostos relacionados, e sabidamente causadoras de danos ao Homem e ao ambiente, estão os surfactantes -- componente principal dos detergentes, e alguns metais, dentre eles: chumbo, cádmio, cromo, zinco e arsênio, que serão objeto de estudo desse trabalho, avaliando seus níveis de concentração no esgoto.

### **5.1.3 - Análises e Técnicas Laboratoriais Analíticas Empregadas**

Foram feitas análises físico-químicas das amostras, seguindo o *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*, visando avaliar a concentração de



algumas das substâncias potencialmente possíveis de serem encontradas nos esgotos, em função da pesquisa prévia nos supermercados -- surfactantes e metais. Foram feitos ainda ensaios auxiliares, como DBO, DQO, ST, SP, pH.

Para a análise de metais foram utilizados os laboratórios de Metais do CESTE/ENSP e da EMBRAPA/Solos.

Para análise de surfactantes como MBAS, e os demais parâmetros avaliados, foi utilizado o laboratório de Análises Físico-Químicas e Bacteriológicas do DSSA/ENSP.

Na determinação de metais foi usado o método de espectrofotometria por absorção atômica, recomendado pelo Standard Methods para um grupo específico de metais, dentre eles *As*, *Cd*, *Cr*, *Pb*, *Zn*, que são objeto de estudo desse trabalho. A preparação da amostra, requer digestão da matéria orgânica do esgoto; a digestão foi feita pelo método de microondas -- microwave-assisted digestion -- de maior precisão e mais rápido, se comparado com a técnica convencional de digestão em placas quentes, que é feita em compartimento aberto.

Na análise de detergente, a determinação foi a de surfactantes aniônicos como Methylene blue active substances -- MBAS, por extração com cloroformio e leituras de concentrações em espectrofotometria a 625 nm, seguindo o Standard Methods.

Como análises de apoio, foram feitas: pH / SP / ST / DBO<sub>5</sub> / DQO. A determinação de DQO foi feita por digestão com dicromato; a DBO foi feita pelo método de diluições, que auxilia o início da degradação biológica em caso de esgotos com alta carga orgânica, ou ainda reduzindo as possíveis cargas tóxicas; os *ST* foram determinados por evaporação a 105° C; os *SP* foram determinados em cone de Imhoff, por sedimentação em 1h. O *pH* foi medido com papel indicador universal.

#### **5.1.4 - Avaliação dos Objetivos**

A avaliação dos objetivos, foi feita através de estudo comparativo entre os resultados obtidos e, os valores padronizados pela NT-202 e o que preconizam a DZ-215 e a DZ-205 -- normas FEEMA envolvidas no lançamento de esgoto. Sendo um estudo exploratório, os resultados serão extrapolados para os demais meses do ano.

## 5.2 - Metodologia de campo

### 5.2.1 - Ponto de Amostragem

A partir da avaliação dos levantamentos feitos, primeiramente, sobre produtos domissanitários, de higiene e limpeza, mais consumidos nos supermercados, seriam escolhidos três prédios onde se coletaria amostras dos esgotos, que serviriam como base para este projeto. Seria esse o método usado como indicativo para escolha dos pontos de coleta, por não se ter recursos financeiros para se fazer levantamentos prédio a prédio, ou em todo o comércio, numa amostragem mais ampla.

O que se pretendia, é dentro da área de influência desses supermercados, testar um certo número de prédios. A semelhança ou dissemelhança entre os resultados dos prédios, demonstraria a validade do método de amostragem.

Por questões operacionais como: coletas em edifícios residenciais, envolvendo aprovação junto aos condôminos; dificuldades na medida de vazão dos esgotos em prédios que não possuíam medidor de vazão, o que exigiria a medição da vazão de forma bem simples, ainda que precisa, por cubagem -- a partir da cronometragem do tempo de enchimento de um recipiente de volume conhecido -- e, como esta possibilidade é remota em virtude da cota do nível da rede ser insuficiente para medição de vazão e coleta dos esgotos, a vazão deveria ser estimada em função do consumo de água; ou ainda o fato de não se ter condições de instalar vertedouros; optou-se em trabalhar em condomínio residencial fechado de maior porte, que possuísse estação de tratamento de esgoto (ETE), evitando formas de medição de vazão excessivamente exaustivas, que implicariam na necessidade de pessoal auxiliar, ou acabariam levando a avaliações pouco precisas.

O ponto de amostragem foi então estabelecido: entrada da ETE de um condomínio residencial, onde a maioria desses transtornos vivenciados inicialmente, seriam evitados.

Por questões meramente operacionais e de aceitação da realização da pesquisa, a escolha convergiu para um condomínio situado na Barra da Tijuca, zona oeste da cidade do Rio de Janeiro, cujo nome, por solicitação não está sendo divulgado. Construído no

final da década de 70, abriga uma população aproximada de 4000 habitantes, com um consumo aproximado de água de 400 l/hab.d, gerando uma vazão média de  $79\text{m}^3/\text{h}$  (20 l/s), com a seguinte estruturação:

- quatorze prédios(14) -- novecentos e setenta e oito apartamentos
- quarenta(40) residências de padrão luxo
- uma(1) escola municipal
- centro comercial: banco, cabeleireiro, clínica dentária, clínica médica, farmácia, e, pizzaria -- funcionamento diário de 16 às 22 h
- clube náutico: piscina, sauna, quadra de esportes, e, restaurante -- fornecendo cem(100) quentinhas por dia e, funcionando nos fins de semana em regime self-service.

### **5.2.2 - Plano de Coleta de Amostras**

A coleta de amostra vem a ser um fator relevante, uma vez que a amostra deverá ser a mais representativa possível do todo, num pequeno volume, e manuseada de forma que não ocorra nenhuma alteração significativa. Os dias de coleta, devem ser dias que possam ser considerados dentro da normalidade: sem chuva torrencial, sem feriados ou festejos típicos, como Natal, Páscoa, e outros.

Inicialmente o plano de amostragem se daria de junho a novembro, como na Tabela I, a seguir.

TABELA I- PLANO DE AMOSTRAGEM

<i>semana</i>	<i>amostras</i>						<i>total</i>
	<i>jun.</i>	<i>jul.</i>	<i>ago.</i>	<i>set.</i>	<i>out.</i>	<i>nov.</i>	
1	1	2	1	1	2	1	8
2	1	2	1	1	2	1	8
3	1	2	1	1	2	1	8
4	1	2	1	1	2	1	8
<b>total</b>	4	8	4	4	8	4	<b>32</b>

Em função da ocupação do laboratório da ENSP em curso específico, esse planejamento que visava contemplar coletas abrangendo duas estações do ano, fechadas, teve seu início retardado para o final do mês de julho, o que já implicou num primeiro ajuste.

O número de amostras, inicialmente, foi limitado a uma por semana, por questões operacionais; os parâmetros a serem analisados exigiam conservação da amostra resfriada por períodos de no mínimo de 24 h e no máximo 7 dias; a distribuição das tarefas nos 5 dias úteis da semana a partir do primeiro, seqüencialmente: coleta, DQO, DBO, MBAS, ocupavam o período útil da semana, haja visto que a pesquisa envolveu um único pesquisador, e o tempo hábil por análise e em função da conservação das amostras, só permitiu esse arranjo. A análise de metais seria feita em lotes de três amostras, já que a conservação adequada assim o permitia, ocupando-se as semanas, em intervalos, sem coleta.

Em virtude de uma série de outras ocorrências, como falta de material; fila de espera e pane de equipamento; utilização concomitante de outros laboratórios, fora e dentro da Fiocruz; e interrupção no funcionamento da ETE, o plano de coleta foi totalmente alterado. Tentou-se manter de alguma forma uma lógica na pesquisa, que ficou dissociada da idéia inicial de observação dentro de duas estações do ano, que permitiria verificar a influência da sazonalidade de consumo de água e produtos, na caracterização do esgoto; de certa forma não foi tão relevante, já que as estações nesse ano de 1997 também não estiveram nada definidas, e o clima dominante foi o de verão.

Dentro do possível, o novo plano contemplou coletas duas vezes por semana; geralmente às segundas e terças-feiras, de modo que os três dias restantes pudessem ser utilizados nas tarefas dentro do laboratório; contemplando coleta de segunda à quinta-feira, em duas semanas, o que permite avaliar melhor o comportamento desse esgoto.

O replanejamento permitiu que, no período de julho a março, fossem previstas onze semanas de coletas de amostras, das quais nove (9) com coletas duas vezes por semana, e duas (2) quatro dias na semana (de segunda à quinta-feira) o que permite avaliar melhor o comportamento desse esgoto, representativo de todo o condomínio. O total de amostras passou então a vinte e seis, contrapostas às trinta e duas do planejamento inicial, considerando ausência de contratemplos no desenvolvimento dos trabalhos, e ainda apoio de pessoal para análise de parâmetros que exigem utilização imediata da amostra. Mesmo assim esse planejamento sofreu alterações e as amostras foram coletadas no período de julho de 97 a março de 98, porém num total de 21 amostras.

As amostras do esgoto bruto foram coletadas manualmente, em recipiente de polietileno, na entrada da ETE do condomínio utilizado como ponto de coleta, após o vertedor, e antes do bombeamento para o reator de lodo ativado, que conjuga o esgoto de todo o condomínio.

Para que haja maior representatividade, como o esgoto doméstico é uma matriz altamente variável, em função de consumo, de água e produtos, diferenciado e diversificado ao longo do dia, a amostra foi do tipo composta.

Cada amostra, foi então composta por oito(8) alíquotas coletadas em intervalos de uma (1) h, no intervalo de 8h às 15h. O ideal é que se pudesse estender esse período até às 17h, quando a jornada das atividades na maioria dos domicílios começa então a diminuir, porém é preciso tempo hábil para deslocamento até o laboratório, para preservação e guarda da amostra, motivo pelo qual foi estabelecido tal período .

As alíquotas que as compõem, tiveram volume proporcional à vazão a ser medida em cada instante de coleta, não inferior a 120 ml, e portanto variável, para que se pudesse obter em média 4 litros de amostra. Foram então armazenadas em dois frascos já descontaminados de formas diferentes, e apropriadas ao tipo de análise: 1 litro para a análise de metais, já separada no campo em frasco apropriado para que não haja perda

por adsorção às paredes, interferindo nos resultados; 3 litros a serem distribuídos para a determinação de MBAS, e para os demais parâmetros de apoio a este trabalho -- DQO, DBO, ST, SP e pH. As amostras foram mantidas resfriadas desde a coleta da primeira alíquota, e levadas à laboratório para conservação apropriada para cada parâmetro.

A medição da vazão foi através de vertedor, que no ponto de amostragem escolhido é do tipo triangular, com altura de 10 cm em calha de 40 cm de largura. A estação está trabalhando em sobrecarga, com vazão acima da de projeto, e o vertedor tem trabalhado afogado, excedendo à altura de leitura da vazão. Para que se pudesse avaliar a vazão afluyente, aplicou-se então um artifício de considerar a calha de escoamento como um vertedor retangular, sobreposto ao triangular, somando as respectivas vazões, correspondentes às alturas de lâmina de água medidas.

## **5.3 - Metodologia Analítica**

### **5.3.1 Surfactantes**

O método para determinação de surfactantes aniônicos, como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS), segue as recomendações do Standard Methods. Está baseado na formação de um par iônico pelo cátion azul de metileno e um surfactante aniônico. Este complexo azul formado, é extraído pelo menos 3 vezes com solvente orgânico (cloroformio); em seguida é feita uma lavagem ácida dessa fase orgânica, avolumada com cloroformio e medida a intensidade da cor azul, proporcional à concentração das substâncias que formam o par iônico com o azul de metileno, como MBAS. O limite de detecção do método é de 0,025 mg/l.

Os surfactantes aniônicos, dentre algumas substâncias naturais e sintéticas, são as mais promitentes em mostrar a atividade do azul de metileno, o que não anula a possibilidade da constatar a presença de outros tipos de MBAS, que serão considerados como interferentes.

As interferências positivas possíveis -- sulfonatos orgânicos, sulfatos, carboxilatos, fenóis, cianatos, nitratos e cloretos -- são eliminadas durante a lavagem ácida da fase orgânica.

As interferências negativas, geralmente pela presença de surfactantes catiônicos, e outros catiônicos como as aminas, e no caso específico do esgoto doméstico, as proteínas, que vão competir com o azul de metileno na formação do par iônico; ou, ainda por adsorção das MBAS com material particulado existente, o que pode ser minimizado por pré-filtragem da amostra.

O volume da amostra a ser analisada está relacionado com a concentração de MBAS esperada; 100 ml para a faixa 0,4 -- 2,0 mg/l de MBAS. Esperando-se uma concentração no mínimo em torno de 2 mg/l, a amostra será submetida a uma diluição de 25/100 ou, se necessário de 20/100, sendo aplicado, ao resultado obtido, o devido fator de correção.

#### **5.3.1.1 - Equipamentos e Materiais**

Espectrofotômetro -- 652 nm, caminho ótico de 2 cm

funil de separação de 500 ml

balões volumétricos de 50 e 100 ml

funil de filtração

provetas de 10, 25, 50 e 100 ml

pipetas de 10, 5 e 2 ml

buretas, becheres

#### **5.3.1.2 - Reagentes**

Solução estoque de LAS 1 mg/ml

LAS: dodecil-hidrogeniosulfato de sódio( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ), MERCK; 288,38 g/mol.

Solução estoque -- 1 mg/ml : 0,1000g de dodecil-hidrogeniosulfato de sódio, dissolvido em água deionizada e avolumado a 100 ml em balão volumétrico.

Solução padrão -- 0,05 mg/ml : 5 ml de solução estoque diluída em água deionizada e avolumado a 100 ml em balão volumétrico.

Água milli-Q

Solução indicadora de fenolftaleína

Solução de hidróxido de sódio -- NaOH, 1N

Solução ácido sulfúrico -- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1N

Cloroformio -- CHCl<sub>3</sub>

Reagente azul de metileno:

- 100 mg de azul de metileno, diluído com água deionizada e avolumado a 100 ml em balão volumétrico
- 30 ml da solução de azul de metileno são pipetados para balão volumétrico de 1000ml; adicionados 500 ml de água deionizada, 6,8 ml de ácido sulfúrico concentrado, e 50g de fosfato monobásico de sódio monohidratado; dissolver e diluir para 1000 ml com água deionizada.

Solução de Lavagem: adicionar em balão de 1000 ml :

- 500 ml de água deionizada
- 6,8 ml de ácido sulfúrico concentrado
- 50g de fosfato monobásico de sódio monohidratado
- dissolver e avolumar a 1000 ml.

Álcool isopropílico

Metanol.

### **5.3.1.3 - Análise**

As amostras foram conservadas refrigeradas à 4 °C , por um período de 48h, até a análise.

*Preparação dos funis:*

-curva de calibração: Pipetados 10 ml da solução padrão(0,05 mg/ml) para o funil de separação, adicionando 90 ml de água deionizada para completar o volume de 100 ml



-amostra padrão teste (spike): 2 ml da solução padrão para o funil de separação, adicionado 98 ml de água deionizada para completar o volume de 100 ml

-amostra do esgoto: amostra filtrada em filtro de papel Whatman 54 , ou, equivalente, e transferido 100 ml para o funil de separação. Como a expectativa para a concentração de LAS é maior que 2,0 mg/l, foi feita diluição da amostra.

### *Extração*

-Adicionado em cada funil de separação: 2 gotas de fenolftaleína; hidróxido de sódio 1N gota a gota até tornar a amostra alcalina (cor rósea); ácido sulfúrico a 1N, até descolorar;

-adicionado 10 ml de cloroformio e 25 ml de reagente azul de metileno, 7 ml de álcool isopropílico, agitando vigorosamente por 30s;

-aguardar a separação das fases

- a fase orgânica -- extrato do cloroformio -- foi transferida para um 2º funil de separação, bem como o produto da rinsagem , com cloroformio, da haste do 1º funil;

-repetida a extração por mais 3 vezes com 10 ml de cloroformio e reunidas as fases orgânicas no 2º funil; quando necessário, até que a fase orgânica ficasse incolor, mais extrações foram feitas, em pequenos volumes (5 ml).

- a fase aquosa não deve ficar incolor; quando isto ocorreu, adicionou-se reagente de azul de metileno, continuando a extração;

- a fase orgânica foi lavada com 50 ml da solução de lavagem, agitando vigorosamente;

- os 2<sup>os</sup> funis são deixados em repouso para que ocorra a separação das fases;

-filtragem da fase orgânica para balão de 100 ml, através de papel de filtro especial

- o produto da lavagem no 2º funil é submetido novamente a extração com 5 ml de cloroformio por 3 vezes ou mais, enquanto der extração;

-toda a fase orgânica filtrada, foi recolhida no balão de 100 ml; completado o volume com cloroformio e homogeneizada.

### *Curva de calibração*

A curva de calibração foi plotada com cinco pontos de concentrações conhecidas de LAS, a partir do extrato do padrão, e das respectivas absorbâncias obtidas em leitura no espectrofotômetro em 625nm..

A transferência de cinco alíquotas de 4 a 20 ml do extrato do padrão, com auxílio de uma bureta, para cinco balões de 50 ml e avolumados com cloroformio, permitiram avaliar uma concentração de MBAS na faixa de 0,4 a 2,0 mg/l.

Para cada amostra, ou grupo de amostras analisadas, foi preparado novo padrão e respectiva curva de calibração, e amostra padrão teste.

Na leitura dos µg aparentes de LAS das amostras, já está descontado o valor do branco, por auto-ajuste no espectrofotômetro .

As curvas de calibração plotadas, Figuras II / XIII, encontram-se no Anexo 1.

### **5.3.2 - Metais**

O método utilizado na determinação de metais foi o de Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP), um dos métodos recomendados pelo Standard Methods na análise de metais, e que possui limite de detecção maior do que o de Absorção Atômica por técnicas eletrotermais.

O equipamento utilizado foi um \*Perkin Elmer - OPTIMA 3000 (ICP/OES), instalado na Embrapa/Solos-RJ.

Para a utilização do método ICP é preciso converter o analito a uma forma analisável. Se faz necessário, portanto, tratamento preliminar da amostra, para reduzir a interferência pela matéria orgânica, convertendo o metal associado aos particulados, a uma forma que possa ser determinado, utilizando uma técnica de digestão apropriada.

Optou-se pela técnica de digestão da amostra em forno de microondas (Analytical Microwave Systems), compatível com o método ICP, por implicar em redução de tempo de digestão em relação à técnica convencional de placa quente, além de utilizar menor quantidade de solvente, eliminar contaminações externas e reter elementos voláteis. O forno comporta 12 frascos, permitindo, portanto, 12 aberturas por rodada; no caso 3

amostras em triplicata e mais o branco. As amostras em triplicata, foram feitas para garantir o controle de qualidade no preparo e uma maior precisão no resultado.

#### **5.3.2.1 - Equipamentos e Materiais**

- Forno de Microondas Analítico (Merck)
- Espectroscópio de absorção atômica por chama, ICP/OES (Optima3000/Perkin Elmer)
- frascos para digestão em teflon PFA
- tubos de polietileno de 50 ml com tampa roscada
- funil de filtração e provetas graduadas de 50 ml
- pipeta automática para 2 e 3 ml
- balões volumétricos de 50 ml

#### **5.3.2.2 Reagentes**

- ácido nítrico PA(Merck)
- ácido clorídrico PA (Merck)
- solução estoque de cádmio
- solução estoque de cromo
- solução estoque de chumbo
- solução estoque de zinco
- água mili-Q

#### **5.3.2.3 - Descontaminação do material**

Todo o material utilizado na fase de amostragem e no pré-tratamento foi descontaminado obedecendo à seqüência:

- 24 horas em solução de Extran a 5% (v/v) ;

- enxaguado devidamente com água corrente na torneira;
- imerso por 48h em solução de  $\text{HNO}_3$  a 10% (v/v) ;
- enxaguado pelo menos 3 vezes com água deionizada (mili-Q);
- secagem do material em local resguardado, ou em estufa a 30° C.

#### ***5.3.2.4 - Digestão da amostra***

Para a digestão da amostra foram utilizados o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o ácido clorídrico ( $\text{HCL}$ ), na proporção de 3:1. O Standard Methods cita que a combinação  $\text{HNO}_3/\text{HCL}$  é adequada para matéria orgânica oxidável, embora para a maioria das matrizes, apenas o  $\text{HNO}_3$  dê uma abertura satisfatória. Esta proporção utilizada, indicada no manual do forno de microondas da \*CEM Corporation, para o mesmo tipo de matriz (esgoto), foi acolhida, a título de otimização do tempo; como o acesso ao forno de microondas se deu em períodos restritos de uso, tal opção evitou análises preliminares.

O procedimento utilizado, é uma versão adaptada, do método 3015 da USEPA, Microwave--Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extrcts.

#### *Preparo da amostra*

- 40 ml da amostra do esgoto colocada no frasco de Teflon próprio do forno;
- adicionados 3 ml de  $\text{HNO}_3$  e 2 ml de  $\text{HCL}$ ;
- colocado o disco de segurança no frasco, e as tampas, atarraxadas com o torque necessário;
- a preparação do branco é idêntica à da amostra: 40 ml de água deionizada (mili-Q) + 3 ml  $\text{HNO}_3$  + 2 ml  $\text{HCL}$ ;
- conectar o controle de pressão, verificando a calibração apropriada do mesmo, na amostra utilizada para controle; a amostra-controle, no lote em análise, é a que apresentava maior concentração de sólidos.

### *Digestão da amostra*

Com as amostras já preparadas e colocadas no forno, de acordo com os procedimentos cabíveis, é feita a programação da digestão (Tabela II) que foi a mesma para todas as rodadas: 5 estágios diferenciados em potência, pressão e tempo.

A abertura foi bem sucedida, com essa programação de 53 min, apresentando um extrato límpido e transparente, que, sendo avolumado a 50 ml em balão volumétrico, está pronto para a análise de determinação de metais no ICP, encerrando a fase de preparação da amostra.

TABELA II -- PROGRAMAÇÃO DE DIGESTÃO DA AMOSTRA POR AMS

<b>Estágio</b>	<b>potência(%)</b>	<b>pressão(psi)</b>	<b>tempo(min)</b>
1	100	20	6
2	100	60	9
3	100	80	9
4	90	90	13
5	90	100	16

### **5.3.2.5 - Análise no ICP**

A análise no ICP, mede a emissão de luz do elemento analisado, por espectrometria óptica. A amostra é nebulizada, resultando num aerossol que é transportado para a tocha de plasma, induzindo por rádio frequência a produção do espectro relativo ao elemento específico. Este espectro é dispersado numa grade espectrométrica, tendo as intensidades de linhas monitoradas por tubos fotomultiplicadores, para que seja avaliada a concentração do elemento. Toda a análise é assistida por computador, que a partir de uma curva de calibração (Absorbância x concentração do elemento), faz as leituras das amostras, fornecendo a concentração, o desvio padrão e desvio padrão relativo obtidos em 3 leituras (N<sup>o</sup> programado) por

amostra. As correções de “background” são feitas caso a caso, pelo operador do ICP, de acordo com as interferências que se apresentam, que é função da composição da matriz analisada e das afinidades entre os elementos. O limite de detecção do Instrumento vai variar de acordo com o elemento analisado e segundo a USEPA é estimado em Cd: 0,004 mg/l; Cr: 0,007 mg/l; Pb: 0,042 mg/l; Zn: 0,002 mg/l.

A curva de calibração do aparelho, para cada elemento a ser analisado, Tabela III, foi preparada usando três(3) pontos, a partir de solução padrão (estoque) de 10 ppm, avolumados a 10 ml, para concentrações de 0.1/ 0.5 / 2.5mg/l.

TABELA III -- PADRÕES PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO: METAIS

elemento / padrão*	P1( 0.1 ppm)	P2 (0.5 ppm)	P3 (2.5 ppm)
Cd	100 µl	500 µl	2500 µl
Cr	100 µl	500 µl	2500 µl
Pb	100 µl	500 µl	2500 µl
Zn	100 µl	500 µl	2500 µl

\* volume de solução a ser utilizado:  $N1V1 = N2V2$

Na elaboração da curva de calibração foram buscados os melhores ajustes de curva, uma equação linear, que deve passar pela origem, e feitos através do software assistente do ICP. Os coeficientes de correção obtidos para as curvas de cada elemento, *Cd*, *Cr*, *Pb* e *Zn*, foram: 0.99989 / 0.99968 / 0.99932 e 0.99976, respectivamente.

## 6- Resultados Obtidos e Discussão

O resultado representativo, do esgoto doméstico em estudo, de todos os parâmetros analisados está resumido na Tabela VI e foi trabalhado estatisticamente para um nível de confiança de 95%.

Os resultados individuais de cada parâmetro, por amostra, foram trabalhados na obtenção de um valor representativo, dentro de uma lógica comportamental, e/ou

dentro de um valor médio. Esses resultados se encontram em tabelas independentes por parâmetros, e serão discutidos oportunamente, ainda neste item.

A vazão no ponto de estudo, a entrada da ETE de um condomínio residencial com um esgoto basicamente doméstico, é de 79 m<sup>3</sup>/h (1896m<sup>3</sup>/d), gerada por uma população aproximada de 4000 habitantes (1018 residências), portanto na faixa de consumo de água de 400 l/hab.d. Como a variação da vazão ao longo do dia, é função das atividades e costumes da população, para efeito de coleta da amostra, bem como da análise do comportamento dos poluentes, foi utilizado hidrograma típico do Rio de Janeiro, mostrado na Figura XII (Anexo 1), reproduzido de Jordão e Pessoa (1995).

### **6.1 - Parâmetros de Apoio à Discussão**

A DBO de cada amostra foi obtida pela média dos valores encontrados para as 3 diluições (2, 3 e 5 ml), sugeridas pelo valor da DQO), ou, utilizado critério individualizado, quando os valores das 3 diluições decaíram com o aumento da concentração, o que evidencia a presença de algum fator tóxico inibindo o desenvolvimento bacteriano. Nesse caso foi adotada a DBO da amostra de maior diluição, ou abandonado apenas o valor discrepante, caso típico da amostra 11, o que pode ser observado na Tabela IV, a seguir. A DBO média avaliada foi de 206±49mg/l, para um nível de confiança de 95%, caracterizando um esgoto de carga orgânica média, segundo Metcalf & Eddy (1991) e Braile (1993) que consideram 200 mg/l para um esgoto médio e 400 mg/l para um esgoto forte.

TABELA IV -- RESULTADOS DE DBO

AMOSTRAS/ Diluição	DBO mg/l	média	desvio médio	desvio padrão	nível conf.	Interv alo conf. 95%	DBO média
A2 0,5	480	408	52	75	85	493 322	446
A2 0,8	412,5	446	34	48	66	512 380	
A2 1,0	330						
A3 *							
A4 3	180	183	8	11	12	195 171	183
A4 5	174						
A4 10	195						
A5 2	540	431	92	125	142	573 289	500
A5 3	460	500	40	57	78	578 422	
A5 5	294						
A6 2	165	163	9	12	14	177 149	163
A6 3	150						
A6 5	174						
A7 2	180	177	4	6	7	183 170	177
A7 3	170						
A7 5	180						
A8 2	150	133	69	96	109	242 25	
A8 3	220	185	35	49	69	254 116	185
A8 5	30						
A9 2	225	161	43	59	67	228 94	225
A9 3	150	188	38	53	73	261 114	
A9 5	108						
A10 2	105	118	9	13	14	133 104	118
A10 3	130						
A10 5	120						
A11 2	135	78	40	59	66	144 11	135
A11 3	80	108	28	39	54	161 54	
A11 5	18						
A12 2	180	153	18	24	27	179 126	153
A12 3	140						
A12 5	138						
A13 2	150	133	22	29	33	166 101	133
A13 3	100						
A13 5	150						



Tabela IV -- Resultados de DBO

AMOSTRAS/ Diluição	DBO mg/l	média	desvio médio	desvio padrão	nível conf.	Interv alo conf. 95%	DBO média
A14 2	150	177	18	25	28	205 148	177
A14 3	200						
A14 5	180						
A15 2	225	195	20	26	29	224 166	195
A15 3	180						
A15 5	180						
A16 2	60	57	18	25	28	85 28	70
A16 3	80	70	10	14	20	90 50	
A16 5	30						
A17 **	NA						
A18 2	150	192	28	38	43	235 148	192
A18 3	225						
A18 5	200						
A19 2	247,5	185	50	70	79	264 106	223
A19 5	198	223	25	35	49	271 174	
A19 3	110						
A20 2	300	230	47	62	71	301 159	255
A20 5	210	255	45	64	88	343 167	
A20 3	180						
A21 2	225	154	47	64	73	227 82	
A21 5	138	182	44	62	85	267 96	182
A21 3	100						
A média							206

Estatística Descritiva					
Média	206	Intervalo	430	eventos	18
Mediana	182,25	Mínimo	70		
D. Padrão	106,25	Máximo	500	N.conf.(95%)	49

\* contaminou

\*\* acidificada

NA Ñ. analisado

Na TabelaV são encontrados os resultados de DQO, sendo a DQO de cada amostra obtida pela média dos valores encontrados para as três diluições analisadas (2, 4 e 5 ml), ou, utilizado critério individualizado, quando o intervalo entre os valores era muito grande, tomando-se o valor da menor diluição -- mais representativo da matriz.

Tabela V -- Resultados de DQO

AMOSTRA/ Diluição	DQO mg/l	média parcial	média	desvio médio	desvio padrão	nível conf.	Interv alo conf. 95%	DQO #	DQO méd.		
A1	NA										
A2	1/9	536									
	1/9	402									
	1/9	322	420								
	2/8	438									
	2/8	425									
	2/8	376	413								
	4/6	425									
	4/6	313,3									
	4/6	286,3	342	392	33	43	49	441	342	400	396
A3	1/9	406									
	1/9	447	427								
	1/9	935	596								
	2/8	589									
	2/8	691	640								
	2/8	833	704								
	4/6	666									
	4/6	711		588	108	143	162	750	426		
	4/6	716	698	666	47	61	69	735	597	666	666
A4	1/9	102									
	2/8	327	314	314	13	18	25	339	289	314	314
	4/6	301	243	243	94	123	139	383	104		
A5	2/8	369									
	2/8	466	418								
	4/6	369	369								
	5/5	403									
	5/5	404	404	397	18	25	28	425	368	405	401
A6	2/8	393	393								
	5/5	386	386	390	4	5	7	396	383	390	390
A7	2/8	440	440								
	4/6	407	407								
	5/5	400	400	416	16	21	24	440	391	416	416
A8	2/8	787	787								
	5/5	333	333	560	227	321	445	1005	115	460	510

Tabela V -- Resultados de DQO

AMOSTRA/ Diluição	DQO mg/l	média parcial	média	desvio médio	desvio padrão	nível conf.	Interv alo conf. 95%	DQO #	DQO méd.	
A9	2/8	457	457							
	4/6	274	274							
	5/5	282	282	338	80	103	117	455	221	338
A10	2/8	436	436							
	5/5	429	429	433	4	250	346	779	86	433
A11	2/8	390	390							
	5/5	447	447	419	29	243	337	756	81	447
A12	2/8	1496	1496							
	5/5	323	323	910	587	787	1091	2001	-182	350
A13	2/8	598	598							
	5/5	207	207	403	196	304	421	823	-18	400
A14	2/8	140	140							
	5/5	190	190	165	25	98	136	301	29	190
A15	2/8	470	470							
	5/5	451	451	461	10	266	369	829	92	460
A16	2/8	1382	1382							
	5/5	285	285	834	549	730	1011	1845	-178	460
A17	2/8	1618	1618							
	5/5	526	526	1072	546	825	1144	2216	-72	600
A18	2/8	1522	1522							
	5/5	802								
	5/5	881	842	1182	340	762	1057	2238	125	842
A19	2/8	140	170							
	2/8	200								
	4/6	220	215							
	4/6	210								
	5/5	200	188							
	5/5	176		191	16	97	110	301	81	210
A20	2/8	220	250							
	2/8	280								
	4/6	190	200							
	4/6	210								
	5/5	160	152							
	5/5	144		201	33	108	122	323	78	201

Tabela V -- Resultados de DQO

AMOSTRA/ Diluição	DQO mg/l	média parcial	média	desvio médio	desvio padrão	nível conf.	Interv alo conf. 95%	DQO #	DQO méd.		
A21	2/8	460	440								
	2/8	420									
	4/6	240	240								
	4/6	240									
	5/5	256	244								
	5/5	232		308	88	180	204	512	104	300	304
A <sup>média</sup>									458		

Estatística Descritiva					
Média	458	D.padrão	211	Máximo	1012
Mediana	407	Intervalo	835	Contagem	20
Modo	433	Mínimo	178	N.conf.95%	93

NA não analisado

# adotada

A DQO média desse esgoto pode ser considerada  $450 \pm 50$  mg/l com um nível de confiança de 95%, valor que confirma a categoria de carga orgânica de um esgoto médio, segundo Metcalf & Eddy (1991) e Braile (1993) que consideram 500 mg/l para um esgoto médio e 250 mg/l para um esgoto fraco.

A relação DQO/DBO ficou num valor médio de  $2,3 \pm 0,7$  mg/l, Tabela VI, e segundo Braile(1993) a relação  $DQO/DBO \geq 2$  é indicativa de quantidade considerável de matéria orgânica não-biodegradável, uma vez que quanto maior for esta relação, maior característica de não biodegradabilidade é conferida ao esgoto (FEEMA/ DZ-205; 1991). Em efluentes que contenham substâncias refratárias, como os surfactantes LAS, essa relação se torna pouco expressiva, uma vez que a própria DQO pode estar sendo inibida em presença desses recalcitrantes, como justifica Eckenfelder (1989).

Os sólidos totais, com  $424 \pm 18$  mg/l, confirmam, mais uma vez, que o esgoto doméstico em estudo é um esgoto médio e ainda que a contribuição individual de sólidos totais que é de 200 g/hab.d (Anexo II-1), 100% maior do que o valor considerado usual, de acordo com dados típicos de esgoto bruto obtidos em Metcalf & Eddy (1991) e Braile (1993) que consideram 500 mg/l para um esgoto médio e 200 mg/l para um esgoto fraco.

TABELA VI - PARÂMETROS ANALISADOS

AMOSTRA	pH	DBO mg/l	DQO mg/l	DBO/DQO ***	DQO/DBO	MBAS mg/l	ST mg/l	SP ml/l	Cr mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
A1	6	NA	NA			NA	NA	8	0,055	0,031	0,095	0,179
A2	6	446	400	1,1	0,9	4,85	458	11	0,065	0,031	0,155	0,224
A3	6	**	666			4,33	395	8	0,054	0,031	0,093	0,203
A4	6	183	314	0,6	1,7	4,22	395	6	0,054	0,031	0,092	0,232
A5	6	500	405	1,2	0,8	6,31	457	8	0,053	0,028	0,064	0,156
A6	6	163	390	0,4	2,4	4,84	477	8	0,056	0,029	0,077	0,173
A7	6	177	416	0,4	2,4	1,66	447	8	0,055	0,031	0,079	0,215
A8	6	185	460	0,4	2,5	4,35	428	7	0,055	0,033	0,087	0,227
A9	6	225	338	0,7	1,5	3,85	405	9	0,054	0,032	0,109	0,158
A10	6	118	433	0,3	3,7	4,27	437	8	0,057	0,034	0,084	0,207
A11	6	135	447	0,3	3,3	4,97	407	10	0,056	0,037	0,119	0,185
A12	6	153	350	0,4	2,3	3,68	478	12	0,055	0,036	0,113	0,280
A13	6	133	400	0,3	3,0	4,85	460	10	0,056	0,038	0,126	0,245
A14	6	177	190	0,9	1,1	5,38	417	8	0,056	0,038	0,115	0,240
A15	6	195	460	0,4	2,4	6,56	442	8	0,055	0,040	0,108	0,210
A16	6	70	460	0,2	6,6	3,60	432	8	0,055	0,039	0,099	0,207
A17*	6	*	600			0,18	*	*	0,054	0,038	0,119	0,189
A18	6	192	842	0,2	4,4	4,37	460	13	0,056	0,038	0,128	0,430
A19	6	223	210	1,1	0,9	3,96	346	6	0,055	0,036	0,124	0,185
A20	6	255	201	1,3	0,8	4,96	344	5	0,057	0,036	0,124	0,180
A21	6	182	300	0,6	1,7	4,51	374	5	0,056	0,035	0,126	0,188
A média	6	206±49	450±90	0,6±0,17	2,3±0,7	4,66±0,37	424±18	8,3	0,056±0,001	0,034±0,001	0,106±0,009	0,215±0,025
<b>Resultado Final</b>												
Média diária(24h)						4,54			0,048	0,029	0,091	0,183
Média diária(24h) <sup>C</sup>						6,09						
NT-202						2,00			<b>0,500</b>	<b>0,100</b>	<b>0,500</b>	<b>1,000</b>
Valor % comparado: NT-202									10	29	18	18

± nível de conf. de 95%

\* amostra acidificada

\*\* contaminação

\*\*\* aclimatação: &gt; 0,6 sim; &gt; 0,2 não

C corrigida

O *pH* de todas as amostras, medido, foi 6 (seis), caracterizando um *pH* estável no ponto de amostragem, porém não condizente com a classificação de um esgoto médio, e, sim mais aproximado ao de um esgoto fraco, que segundo Braile (1993) tem  $pH=6,5$ .

Com uma DBO de 206 mg/l, o esgoto médio tem sua carga orgânica bruta estimada em 391 Kg DBO/d, com uma contribuição de 0,098 Kg DBO/hab.d, valor 81% maior do que o valor preconizado pela DZ-215, que é de 0,054 Kg DBO/hab.d (Anexo2-II). Jordão & Pessoa (1995) também fazem referência a um crescimento da DBO unitária, em particular nos centros mais desenvolvidos, para 80 a 90 gDBO/hab.d, valores esses citados também por Metcalf & Eddy (1991). Justificam estes valores mais elevados, à prática comum nos países ricos, da utilização de triturador de restos de comida adaptado à própria pia de cozinha, ampliando a contribuição para o esgoto. No Brasil este tipo de equipamento não é usual, e o aumento de carga orgânica unitária, portanto, se deve a outra fonte, que não a uma carga orgânica proveniente de restos de alimentos; proveniente portanto, provavelmente, dos produtos de consumo usados nas residências.

## 6.2 - Surfactantes (LAS)

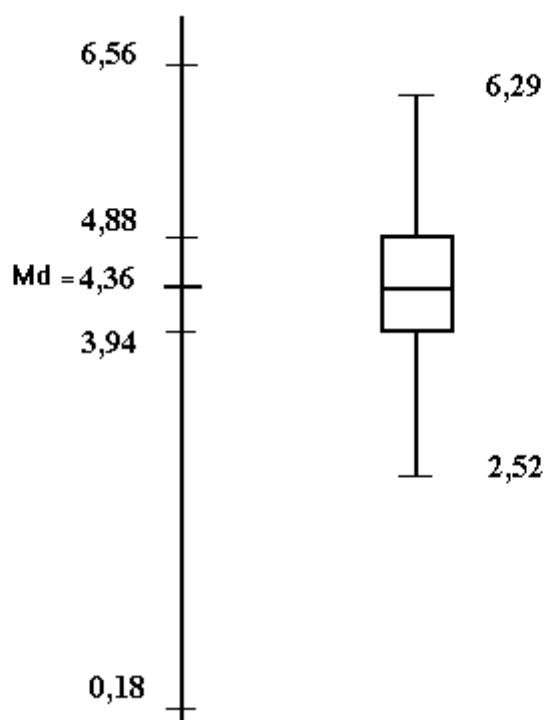
Na medida de LAS como MBAS, utilizou-se curvas de calibração para um  $C_{12}$  LAS, na qual se obteve os valores de LAS aparente da matriz analisada.

Para a amostra padrão teste, utiliza-se 2ml da solução padrão, que devem ser recuperados após a extração, validando a curva de calibração e a técnica de análise. A partir da curva, o valor da amostra teste deve indicar um resultado de  $1,0 \pm 0,1 \mu\text{g/ml}$ . O resultado das análises feitas pode ser considerado aceitável, uma vez que todas as curvas plotadas se mantiveram dentro desse valor esperado. O limite de detecção do método é de 0,4 mg/l para uma amostra de 100 ml, numa faixa de 0,4 a 2,0 mg/l. Foram utilizadas diluições de 25/100 e 20/100, pois numa primeira sondagem as concentrações ficaram acima de 2 mg/l.

A amostra 17 foi acidificada no campo, por contratempos operacionais, não sendo esta a forma de conservação indicada pelo Standard Methods, o que provavelmente levou a um resultado, não representativo do ponto de amostragem; no caso: 0,18 mg/l.

A amostra 7, aparentemente com alta concentração de LAS, apresentou valor baixo, 1,66 mg/l, bem afastado da média. Tal valor pode estar associado ao fato de a amostra ter entrado em processo de congelamento no período de preservação, que antecedeu a análise.

Das 20 amostras analisadas, avaliando-se os resultados por meio de uma estatística de ordem (Figura XIII), concluímos que os dados têm uma distribuição assimétrica para à direita, portanto tendendo a valores mais altos, e com 4 valores discrepantes. Das amostras analisadas, 16 estão no intervalo de 2,52 a 6,29 mg/l, das quais 12 se encontram no corpo central dos dados, entre 3,94 e 4,88 mg/l. Das 4 amostras discrepantes, duas têm valores que se encontram bem afastados do corpo principal de dados: 0,18 e 1,66 mg/l; as outras duas amostras com concentrações de 6,31 mg/l e 6,56 mg/l estariam com um pequeno afastamento de um dos limites do corpo de dados (6,29 mg/l), portanto pouco discrepantes.



Estatística							
Média	4,28	Assimetria	-1,39	Máximo	6,56	Quartil 1	3,94
Mediana	4,36	Intervalo	6,39	Soma	85,68	Quartil 3	4,88
D. padrão	1,4	Mínimo	0,18	eventos	20	d Quartil	0,94
				V.discrep.	<2,52	V.discrep.	>6,29

Em função destas considerações, foram aliçados os dados das amostras 17 e 7. Uma inferência estatística foi feita, sobre os dados levantados do esgoto analisado, neste trabalho de tese, considerando então as outras 18 amostras, chegando-se a um resultado médio de concentração de LAS de  $4,66 \pm 0,37 \text{mg/l}$ , com um nível de confiança de 95%, como pode ser observado na TabelaVII, para amostras compostas do esgoto bruto, coletadas sempre no período de 8 às 15 horas.



Curva de calibração	A. teste [mg/l]	Amostra	Volume ml	LAS [mg/l]
	NA	A1	NA	
$y=0,0052x$ $R^2=0,9231$	NA	A2	25	4,85
$y=0,0041x$ $R^2=0,9663$	NA	A3	25	4,33
$y=0,0049x$ $R^2=0,9683$	0,95	A4	25	4,22
$y=0,0046x$ $R^2=0,9961$	0,95	A5	25	6,31
$y=0,0056x$ $R^2=0,9904$	0,93	A6	20	4,84
		A7	20	1,66
$y=0,0059x$ $R^2=0,9974$	0,93	A8	20	4,35
		A9	20	3,85
$y=0,006x$ $R^2=0,9916$	1,02	A10	20	4,27
		A11	20	4,97
$y=0,0047x$ $R^2=0,9958$	0,86	A12	20	3,68
		A13	20	4,85
		A14	20	5,38
		A15	20	6,56
		A16	20	3,60
$y=0,0056x$ $R^2=0,9954$	0,99	A18	20	4,37
$y=0,0056x$ $R^2=0,9916$	1,01	A19	20	3,96
		A20	20	4,96
		A21	20	4,51
$y=0,0056x$ $R^2=0,9954$	0,99	A17*	20	0,18

Estatística Descritiva					
Média	4,66	Desvio padrão	0,81	Máximo	6,56
Erro padrão	0,19	Variância	0,65	eventos	18
Mediana	4,44	Intervalo	2,97	Nív.conf. 95%	0,37
Modo	NE	Mínimo	3,60	LAS = 4,66 ± 0,37 mg/l	

NE não existente  
A17\* acidificada  
NA não analisado

A variação da vazão e a composição desse esgoto ao longo do dia (24h) não foram objeto de estudo deste trabalho de tese -- um estudo preliminar. A média diária poderá ser estimada por extrapolação.

Considerando-se que na média, o comportamento da população urbana das cidades se assemelha em hábitos domésticos, pode ser estabelecida, a título precário, comparação com trabalhos, que avaliam a concentração de LAS ao longo do dia, no esgoto bruto, os quais serão tomados como modelo, para obtenção da média diária.

Holt, et al.(1995), estudaram a concentração de LAS, no esgoto bruto, ao longo do dia, na ETE de Owlwood, Yorkshire--U.K. Esta ETE trata essencialmente esgoto doméstico, com uma contribuição industrial, de menos de 5 %; atende a uma população de 30525 habitantes, com uma população equivalente de 30713, para uma vazão média de  $7393\text{m}^3/\text{d}$  . Avaliando os dados sobre a variação diurna horária de LAS no esgoto bruto, observou-se limites extremos de concentração, de 3,7 mg/l (às 5h) e 31,8 mg/l (às 15h) com uma concentração média diária de 15,1 mg/l.

A partir desse estudo de Holt, et al.(1995), é possível correlacionar a concentração média de LAS obtida para o período diário de 7 às 15h, com a média diária, surgindo um fator, que permite uma extrapolação do resultado obtido em período idêntico de amostragem (7 às 15h), para o período diário, já que a matriz é a mesma. Portanto, se extrapolado o valor médio de concentração de LAS: 4,66 mg/l, obtido analiticamente, para o período diário idêntico de amostragem, se chegará a um valor estimado de concentração diária, de 4,54 mg/l de LAS no esgoto bruto (Anexo 2-III).

Uma das interferências negativas, citadas pelo Standard Methods, e que afeta a concentração real de surfactantes nos esgotos domésticos, é a causada pelas proteínas nele encontradas. Higashi, et al.(1982), pesquisaram a concentração real de surfactantes no esgoto, em função dessa interferência, mostrando existir correlação com o *pH* da amostra. Quando o *pH* for menor do que 7(ponto isoelétrico das proteínas), essa interferência existirá e será negativa, levando portanto a resultados menores do que as reais concentrações de surfactante aniônico. A correlação entre os valores reais de surfactante de uma amostra e os valores recuperados para uma determinada concentração de proteínas, sob a forma de Nitrogênio Kjeldahl orgânico, mostrou uma relação inversa; ou seja, quanto maior a concentração de proteínas, menor a aproximação do resultado com a concentração real de surfactante. Concluem portanto que o método de determinação de surfactantes aparentes como MBAS, leva a um resultado menor do que a concentração real existente no esgoto, quando o  $pH < 7$  , no que se enquadra o esgoto em estudo.

Era preciso, portanto, que a concentração de  $N_{\text{orgânico}}$  fosse conhecida, para que se avaliasse as perdas no valor da concentração encontrada para surfactantes LAS, porém foi um parâmetro que deixou de ser analisado.

Braile (1993), e Jordão & Pessoa (1995) transcrevem dados de valores típicos de nitrogênio orgânico em esgoto sanitário bruto, onde, para um esgoto médio a concentração é de 20 mg/l. Para o esgoto em estudo -- um esgoto médio -- passaremos a considerar concentração de 20 mg/l de  $N_{\text{orgânico}}$ , para que se estime um resultado para surfactantes LAS, mais aproximado do valor real.

Para a estimativa da concentração real de surfactantes aniônicos no esgoto, o valor encontrado no corrente estudo -- concentração diária de LAS é de 4,54 mg/l -- pode ser extrapolado, sendo assumida uma concentração real de 6,09 mg/l (Anexo2-IV), considerando-se recuperadas as perdas por interferências negativas devido a proteínas.

Existe ainda um percentual de interferência negativa, não estimado, de surfactantes catiônicos a ser considerado, porém não entrou no escopo deste trabalho; exigiria a análise de mais um parâmetro: surfactante como CTAS (cobalt thiocyanate active substances). É sabido, porém, que nos dias atuais é grande o consumo de produtos domissanitários que contém surfactantes catiônicos como princípio ativo, dentre eles os amaciantes de roupas, largamente utilizados.

O consumo percapita de surfactante LAS calculado a partir da concentração de 6,09 mg/l encontrada no esgoto bruto, é de 2,9 g/hab.d (Anexo 2-V), contra 4,0 g/hab.d previstos na Europa Ocidental ( Painter & Zabel, 1988) e 4,5 g/hab.d em Owlwood, U.K. ( Holt, et al., 1995), mostrando que: ou essa concentração de 6,09 mg/l está realmente aquém do real, devido a interferências negativas, como discutido no parágrafo anterior; ou o consumo está realmente baixo em relação aos padrões europeus, em função das condições climáticas de um país tropical.

### **6.3 - Metais**

Os resultados dos metais analisados -- Cd, Cr, Pb, Zn -- estão nas Tabelas VIII-1 e VIII-2, a seguir, e foram trabalhados estatisticamente com um nível de confiança de 95%.

A concentração de cádmio e cromo nas amostras, têm uma moda de 0,031 e 0,055 mg/l, respectivamente, mostrando portanto a tendência a um comportamento uniforme do esgoto estudado, em relação a esses metais, e que tem em média  $0,034 \pm 0,001$  mg/l *Cd* e  $0,056 \pm 0,001$  mg/l *Cr*, para um nível de confiança de 95%.

O zinco e o chumbo mostraram valores bem diferenciados, sendo que o *Pb* apresentou um intervalo entre os valores máximos e mínimos bem menor do que os do *Zn*, mostrando uma tendência a uniformidade maior do que a do zinco, para este esgoto estudado. Apresentaram médias de  $0,215 \pm 0,025$  mg/l *Zn* e  $0,106 \pm 0,09$  mg/l *Pb*, para um nível de confiança de 95%.

O limite de detecção da concentração de metais no ICP foi diferenciado por grupo de amostras; um para as amostras de 1 a 18 e, outro para as amostras de 19 a 21, que além do branco diferente, teve a aspersão da amostra feita por sistema de nebulização, permitindo aumentar a sensibilidade do aparelho.

TABELA VIII-1: RESULTADOS DE METAIS

AMOSTRA	Cr [mg/l] LD: 0,0021					Cd [mg/l] LD: 0,0015																				
	leitura	T1	leitura	T2	leitura	T3	média	s	s(%)	leitura	T1	leitura	T2	leitura	T3	média	s	s(%)								
1	0,045	0,056	0,043	0,054	NA	NA	0,055	0,002	3,21	0,025	0,031	0,025	0,031	NA	NA	0,031	0,000	0,00								
2	0,043	0,054	0,043	0,054	0,071	<b>0,089</b>	0,065	0,020	<b>30,89</b>	0,025	0,031	0,025	0,031	0,025	0,031	0,031	0,000	0,00								
3	0,043	0,054	0,043	0,054	NA	NA	0,054	0,000	0,00	0,025	0,031	0,025	0,031	NA	NA	0,031	0,000	0,00								
4	0,043	0,054	0,044	0,055	0,043	0,054	0,054	0,001	1,33	0,025	0,031	0,026	0,033	0,024	0,03	0,031	0,001	4,00								
5	0,042	0,053	0,042	0,053	0,044	0,055	0,053	0,001	2,71	0,022	0,028	0,024	0,03	0,022	0,028	0,028	0,001	5,09								
6	0,046	0,058	0,045	0,056	0,043	0,054	0,056	0,002	3,42	0,023	0,029	0,024	0,03	0,023	0,029	0,029	0,001	2,47								
7	0,043	0,054	0,044	0,055	0,045	0,056	0,055	0,001	2,27	0,023	0,029	0,025	0,031	0,026	0,033	0,031	0,002	6,19								
8	0,047	0,059	0,042	0,053	0,043	0,054	0,055	0,003	6,01	0,026	0,033	0,026	0,033	0,026	0,033	0,033	0,000	0,00								
9	0,043	0,054	0,044	0,055	0,043	0,054	0,054	0,001	1,33	0,025	0,031	0,026	0,033	0,026	0,033	0,032	0,001	2,25								
10	0,045	0,056	0,046	0,058	0,046	0,058	0,057	0,001	1,26	0,028	0,035	0,026	0,033	0,027	0,034	0,034	0,001	3,70								
11	0,043	0,054	0,046	0,058	0,045	0,056	0,056	0,002	3,42	0,028	0,035	0,030	0,038	0,030	0,038	0,037	0,001	3,94								
12	0,046	0,058	0,046	0,058	0,041	0,051	0,055	0,004	6,51	0,029	0,036	0,029	0,036	0,029	0,036	0,036	0,000	0,00								
13	0,046	0,058	0,044	0,055	0,044	0,055	0,056	0,001	2,59	0,030	0,038	0,030	0,038	0,032	0,040	0,038	0,001	3,77								
14	0,044	0,055	0,046	0,058	0,045	0,056	0,056	0,001	2,22	0,030	0,038	0,030	0,038	0,031	0,039	0,038	0,001	1,90								
15	0,044	0,055	0,044	0,055	0,045	0,056	0,055	0,001	1,30	0,031	0,039	0,032	0,040	0,032	0,040	0,040	0,001	1,82								
16	0,045	0,056	0,043	0,054	0,045	0,056	0,055	0,001	2,60	0,030	0,038	0,032	0,040	0,031	0,039	0,039	0,001	3,23								
17	0,043	0,054	0,044	0,055	0,042	0,053	0,054	0,001	2,33	0,031	0,039	0,030	0,038	0,031	0,039	0,038	0,001	1,88								
18	0,043	0,054	0,046	0,058	0,046	0,058	0,056	0,002	3,85	0,030	0,038	0,030	0,038	0,032	0,040	0,038	0,001	3,77								
<b>LD: 0,0003</b>					<b>LD: 0,0001</b>																					
19	0,045	0,056	0,043	0,054	0,044	0,055	0,055	0,001	2,27	0,028	0,035	0,029	0,036	0,029	0,036	0,036	0,001	2,01								
20	0,046	0,058	0,046	0,058	0,045	0,056	0,057	0,001	1,26	0,029	0,036	0,029	0,036	0,029	0,036	0,036	0,000	0,00								
21	0,045	0,056	0,044	0,055	0,045	0,056	0,056	0,001	1,29	0,029	0,036	0,029	0,036	0,027	0,034	0,035	0,001	4,08								
média								0,056	0,002	3,85								0,034	0,001	2,39						
desvio								0,002								0,004										
<b>Estadística Descritiva</b>																										
Média	0,056	D. padrão	0,002	Máximo	0,065					Média	0,034	D.padrão.	0,004	Máximo	0,04											
Er. padrão	5E-04	Intervalo	0,012	Eventos	21					Er. padrão	8E-04	Intervalo	0,011	Eventos	21											
Mediana	0,055	Mínimo	0,053	N.conf.95%	0,001					Mediana	0,035	Mínimo	0,028	N.conf.95%	0,001											
Modo	0,055								[Cr] = 0,056 ± 0,001								Modo	0,031								[Cd] = 0,034 ± 0,001

LD limite de detecção

NA não analisado

TABELA VIII-2: RESULTADOS DE METAIS

AMOSTRA	Zn(mg/l)					LD: 0,0011					Pb (mg/l)				LD: 0,0614																
	leitura	T1	leitura	T2		leitura	T3	média	s	s rel.	leitura	T1	leitura	T2	leitura	T3	média	s	s rel.												
1	0,148	0,185	0,139	0,174		NA	NA	0,179	0,008	4,43	0,074	0,093	0,078	0,098	NA	NA	0,095	0,004	3,72												
2	0,180	0,225	0,179	0,224		0,179	0,224	0,224	0,001	0,32	0,068	0,085	0,079	0,099	<b>0,224</b>	0,280	0,155	0,109	<b>70,40</b>												
3	0,164	0,205	0,161	0,201		NA	NA	0,203	0,003	1,31	0,081	0,101	0,067	0,084	NA	NA	0,093	0,012	13,38												
4	0,187	0,234	0,185	0,231		0,185	0,231	0,232	0,001	0,62	0,084	0,105	0,061	0,076	0,075	0,094	0,092	0,014	15,80												
5	0,121	0,151	0,126	0,158		0,128	0,16	0,156	0,005	2,88	0,057	0,071	0,045	0,056	0,052	0,065	0,064	0,008	11,74												
6	0,144	0,180	0,134	0,168		0,136	0,17	0,173	0,007	3,83	0,067	0,084	0,064	0,08	0,053	0,066	0,077	0,009	12,02												
7	0,169	0,211	0,176	0,220		0,172	0,215	0,215	0,004	2,04	0,058	0,073	0,044	0,055	0,087	0,109	0,079	0,027	<b>34,81</b>												
8	0,183	0,229	0,182	0,228		0,18	0,225	0,227	0,002	0,84	0,078	0,098	0,068	0,085	0,063	0,079	0,087	0,010	10,96												
9	0,130	0,163	0,123	0,154		0,125	0,156	0,158	0,005	2,86	0,071	0,089	0,098	0,123	0,092	0,115	0,109	0,018	16,30												
10	0,167	0,209	0,165	0,206		0,164	0,205	0,207	0,002	0,92	0,072	0,09	0,077	0,096	0,053	0,066	0,084	0,016	18,81												
11	0,146	0,183	0,149	0,186		0,148	0,185	0,185	0,002	1,03	0,098	0,123	0,100	0,125	0,088	0,11	0,119	0,008	6,74												
12	0,222	0,278	0,224	0,280		0,227	0,284	0,280	0,003	1,12	0,117	0,146	0,073	0,091	0,082	0,103	0,113	0,029	<b>25,64</b>												
13	0,194	0,243	0,201	0,251		0,194	0,243	0,245	0,005	2,06	0,101	0,126	0,087	0,109	0,114	0,143	0,126	0,017	13,41												
14	0,191	0,239	0,191	0,239		0,193	0,241	0,240	0,001	0,60	0,115	0,144	0,073	0,091	0,089	0,111	0,115	0,026	<b>22,96</b>												
15	0,167	0,209	0,171	0,214		0,165	0,206	0,210	0,004	1,82	0,105	0,131	0,079	0,099	0,075	0,094	0,108	0,020	18,87												
16	0,164	0,205	0,165	0,206		0,167	0,209	0,207	0,002	0,92	0,073	0,091	0,081	0,101	0,084	0,105	0,099	0,007	7,17												
17	0,152	0,190	0,148	0,185		0,153	0,191	0,189	0,003	1,75	0,118	0,148	0,082	0,103	0,085	0,106	0,119	0,025	<b>21,03</b>												
18	0,342	0,428	0,344	0,430		0,347	0,434	0,430	0,003	0,73	0,103	0,129	0,097	0,121	0,106	0,133	0,128	0,006	4,49												
					LD: 0,00023										LD: 0,00066																
19	0,152	0,190	0,145	0,181		0,148	0,185	0,185	0,004	2,37	0,097	0,121	0,102	0,128	0,098	0,123	0,124	0,003	2,67												
20	0,142	0,178	0,135	0,169		0,156	0,195	0,180	0,013	7,41	0,098	0,123	0,103	0,129	0,097	0,121	0,124	0,004	3,24												
21	0,157	0,196	0,145	0,18125		0,150	0,188	0,188	0,008	4,00	0,103	0,129	0,098	0,123	0,102	0,128	0,126	0,003	2,62												
média									0,215	0,004	2,09									0,106	0,018	16,04									
desvio									0,058																	0,022					
Estatística Descritiva																															
Média	0,215	D.padrão.	0,058	Máximo	0,43						Média	0,106	D.padrão.	0,022	Máximo	0,155															
Er. padrão	0,013	Intervalo	0,274	Eventos	21						Er. padrão	0,005	Intervalo	0,09	Eventos	21															
Mediana	0,207	Mínimo	0,156	N.conf.95%	0,025						Mediana	0,109	Mínimo	0,064	N.conf.95%	0,009															
Modo	NE								[Zn]= 0,215 ± 0,025					Modo								NE					[Pb]= 0,106 ± 0,009				

LD limite de detecção

NA não analisado

NE não existente

Os dados da literatura sobre metais em esgoto doméstico citam como fonte, desses metais, produtos domissanitários, de higiene e limpeza.

A variação da vazão e a composição desse esgoto ao longo do dia (24h) não foram avaliadas neste trabalho de tese, um estudo preliminar. Considerando-se que na média, o comportamento da população urbana das cidades é assemelhado em hábitos domésticos, pode ser estabelecida, a título precário, comparação com trabalhos, que avaliam a concentração de metais ao longo do dia, no esgoto bruto, os quais poderão ser tomados como modelo.

Moon, et al. (1994) avaliando a concentração de Cu, Pb e Zn, em esgoto doméstico, mostram a concentração desses elementos ao longo do dia, com um valor médio para o *Pb* em torno de 0,013 mg/l e para o *Zn* em torno de 0,15 mg/l. No período de 8 às 16h ocorrem as maiores altas, se mantendo em valores bem baixos no restante dos períodos. Justificam a presença desses elementos em função do aumento no consumo dos produtos domissanitários com substâncias químicas variadas. A média no período de 8 às 16h, é pelo menos 15% maior do que a média diária. Esta proporção sendo extrapolada para a média diária, do corrente estudo, será considerada 15% menor do que a média avaliada no período mais ativo do dia.

Os valores das concentrações de metais, podem então ser extrapolados (Anexo2-VI), assumindo uma média diária de *Cr*: 0,048 mg/l, *Cd*: 0,029 mg/l, *Pb*: 0,091 mg/l, *Zn*: 0,183 mg /l.

A contribuição percapita de metais por dia (Anexo 2-VII), calculada a partir da concentração média diária, encontrada no esgoto bruto, para uma população de 4000 habitantes e uma vazão de 1896 m<sup>3</sup>/d (79 m<sup>3</sup>/h), se encontra na Tabela IX, sendo comparada com dados de outros estudos, que estão sendo também apresentados.

Um desses estudos -- Jenkins & Russel (1994) -- avaliou a contribuição de metais nos esgotos domésticos, a serem tratados em três ETE's que fazem lançamento na baía de São Francisco na Califórnia, devido aos produtos consumidos para limpeza, do tipo líquido e em pó. Mostra dados do afluente de ETE's, debitadas as contribuições industriais permitidas, lançadas; portanto, em condições semelhantes às do corrente estudo, que é simplesmente de esgoto domiciliar.

TABELA IX -- CONTRIBUIÇÃO DE METAIS PERCAPITA-DIA NA REDE DE ESGOTOS --

## AFLUENTE DE ETE

Elemento <i>mg/hab.d</i>	18 estudos intervalo	anteriores* média	Jenkins & 3 ETE's	Russel (1994) média	corrente estudo (1998)
As	--	--	2,3/ 1,3/ 2,2	2,1	--
Cd	0.054 - 7.3	1.9	3,3/ 2,2/ 1,9	3,0	13,8
Cr	0.1 - 36.0	7.8	21,0/ 6,2/ 6,3	17,0	22,8
Pb	0.71 - 50.0	19.0	22,0/ 9,6/ 3,3	18,0	43,1
Zn	13.0 -180.0	68.0	220,0/84,0/ -	190,0	86,7

\* Transcritos de Jenkins & Russel (1994); fontes citadas no Anexo 2-VIII.

Os valores observados na Tabela IX, mostram uma evolução crescente no tempo, desses metais analisados no esgoto doméstico. De um modo geral, os valores referentes ao corrente estudo são maiores do que os encontrados nos estudos de Jenkins & Russel (1994), que incorpora dados de trabalhos ocorridos em sua grande maioria nas décadas de 70 e 80, nos EUA, Canadá, Alemanha e Japão. O maior percentual desse crescimento se deu no Cádmio, que, segundo Comber & Gunn (1996), terá nos detergentes a maior fonte de *Cd* no esgotos, no futuro, como impurezas encontradas nos fosfatos que compõem os detergentes.

Um outro trabalho -- Comber & Gunn, 1996 -- realizado na Inglaterra, mostra a carga de metais lançada na rede de esgoto, considerando a descarga residencial de esgoto, descontada a contribuição da concentração de metais da água de suprimento, como pode ser verificado na Tabela X, a seguir, para um consumo de água de 140.6 l/hab. Foram inseridos nesta tabela, dados de outros estudos, que comparados, mostram o cádmio e o zinco, como os metais de maior significação.



TABELA X -- CARGA DE METAIS NO ESGOTO RESIDENCIAL -- EXCETO A CARGA DA ÁGUA DE SUPRIMENTO

Atividade	[µg/hab.d]				
	As	Cd	Cr	Pb	Zn
máq. lavar	-	11,0	238,0	515,0	4452,0
pia de cozinha	-	7,8	137,0	46,0	1011,0
lavadora de louça	-	1,3	10,0	6,0	42,0
água de banho	-	13,1	7,4	45,0	1095,0 <sup>a</sup>
fezes	-	48,0	51,5	121,0	11400,0
total c/ água de suprimento	-	86,0	464,2	97,0	24416,0
<i>total</i> <sup>C</sup>	-	81,0	443,1	733,0	18000,0
<i>total</i> <sup>J</sup>	450,0	210,0	560,0	18000,0	110000,0
<i>total</i> <sup>b</sup>	-	610,0	880,0	3500,0	24000,0

<sup>a</sup> incluída a contribuição de xampu medicinal: descarga diária na ordem de 21 Kg de Zn para uma população de referência de 56 milhões (375µg/hab.d) - BLA Group Ltd. Market Assessment Report Series, 1991.

<sup>b</sup> média de 5 estudos em revisão feita por Jenkins & Russel (1994); estudos 6, 7, 15, 16, 17, citados no Anexo II-8

<sup>c</sup> Comber & Gunn (1996)

<sup>J</sup> Jenkins & Russel (1994)

Todos os demais dados apresentados, nesta seção, servem para se ter uma referência do quantitativo desses metais nos produtos de limpeza e higiene de uso doméstico, de tal forma, que se possa melhor atentar para essa “nova” fonte de metais nos esgotos, uma vez que a contribuição de metais devido às tubulações prediais, tendem ao longo do tempo serem reduzidas, em função da substituição das tubulações de chumbo, cobre e ferro galvanizado, por outros materiais não metálicos.

A fonte desses metais, no esgoto, além da água de suprimento e da corrosão de tubulações, teria nos produtos domissanitários e de higiene uma outra parcela, que com seu uso crescente, e sem um controle mais rígido nos componentes dos mesmos, estaria

gerando uma carga cada vez maior. Comber & Gunn avaliaram, então, águas servidas do setor de serviços, de toalete (banho, fezes) e outras, para quantificar a concentração desses metais. Excetuando-se o zinco encontrado em xampus medicinais (1% p/p de peritionato de zinco), os demais produtos pesquisados como condicionadores de cabelo, banhos de espuma, limpadores de piso, e outros xampus comuns, apresentaram concentrações de metais pouco significantes. Cita ainda, que da carga de zinco no esgoto, proveniente de esgoto doméstico, 74% têm como fonte as atividades domésticas e não a corrosão; para os outros metais, *Pb*, *Cd* e *Cr*, esse percentual foi menor que 26%. A Tabela XI (Anexo1) mostra a concentração de metais em alguns tipos de produtos de uso doméstico, apresentados nos trabalhos citados.

Comparando na Tabela XII os dados de *produtos de limpeza* e, concentração encontrada no *esgoto residencial*, verifica-se que o arsênio e o cádmio são os mais representativos no estudo de Jenkins & Russel (<sup>J</sup>); e, que a contribuição residencial de metais nos esgotos nos diversos países tem, em termos gerais, a mesma ordem de grandeza, exceto para o zinco. Quanto ao esgoto afluyente à ETE (esgoto na rede, exceto a carga industrial, permitida ou não), percebe-se que os valores analíticos encontrados no corrente estudo, são todos maiores que os avaliados em Jenkins & Russel (1994), com exceção do zinco. Essa discrepância é consequência do uso, nos EUA, de produtos anticorrosivos na água.

TABELA XII -- CONTRIBUIÇÃO DOS ESGOTOS RESIDENCIAIS: METAIS PERCAPITA-DIA

Elemento mg/hab.d	<sup>J</sup> produtos limpeza	<sup>J</sup> residencial EUA	<sup>*</sup> residencial diversos	<sup>C</sup> residencial Inglaterra	<sup>J</sup> afluyente 3 ETE's EUA	<sup>EC</sup> afluyente Brasil
As	0,33	0,45	--	-	2,1	--
Cd	0,013	0,21	0,61	0,081	3,0	13,8
Cr	0,030	0,56	0,88	0,443	17,0	22,8
Pb	0,0062	1,80	3,50	0,733	18,0	43,1
Zn	0,22	110,0	24,0	18,0	190,0	86,7

residencial toda a contribuição residencial, descontando a contribuição da água de suprimento  
<sup>\*</sup> média dos estudos 6//7 /15/16/17 citados no AnexoII-8; revisão em Jenkins & Russel (1994)  
<sup>J</sup> Jenkins & Russel (1994)  
<sup>C</sup> Comber & Gunn (1996)  
<sup>EC</sup> corrente estudo (1998)

Esse incremento de metais nos esgotos domésticos vem comprovar, portanto, o crescimento de outro tipo de fonte, que não as tradicionalmente consideradas, que seriam os produtos domissanitários de higiene e limpeza.

Como no corrente estudo, o ponto de amostragem é um condomínio residencial, não há o risco de ocorrer carga de metais por contribuição industrial, permitida ou não. A fonte desses metais seria então, realmente, os produtos domésticos de limpeza e higiene, e podem ter um quantitativo diferenciado em função do tipo de produto e da marca utilizados.

#### 6.4 - Discussão Geral

A Diretriz de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial -- DZ-205, fala da necessidade de compatibilizar o lançamento na rede de esgotos com o sistema de tratamento biológico. Salienta ainda que os poluentes orgânicos que passam por tratamento biológico sem serem removidos (não-biodegradáveis), e aqueles que interferem nos sistemas biológicos de tratamento e nos sistemas biológicos naturais, não poderão ser introduzidos nesse sistema sem a adoção de um pré-tratamento. Quanto a aspectos pertinentes à DZ- 205, temos a considerar:

1- Os esgotos domésticos, classificados como biodegradáveis, começam a apresentar carga orgânica unitária maior e bem diferenciada, da até então prevista pela DZ-215, 0,054 KgDBO/hab.d, contra a carga orgânica unitária de 0,098 KgDBO/hab.d encontrada neste estudo preliminar, podendo implicar, como numa sobrecarga, na possibilidade de interferência no sistema de tratamento biológico.

2- Poluentes que causam inibição à atividade dos microorganismos, dos sistemas biológicos, como os surfactantes dos detergentes e alguns elementos tóxicos, e que estão em concentrações maiores do que as necessárias ao metabolismo da matéria orgânica pelos microorganismos:

> O *Zn*, com uma concentração de 0,183 mg/l, ou seja,  $89.10^{-5}$  mg/mg DBO (Anexo2-IX) está além das necessidades como micronutriente, que, segundo Eckenfelder (1989), é de  $16.10^{-5}$  mg/mg DBO.

> Eckenfelder (1989) cita que os metais serão considerados tóxicos, dependendo das condições de operação do sistema biológico, pois os microorganismos podem ser aclimatados. Este processo biológico de aclimação levará a um aumento do nível de tóxicos no lodo, por complexação desses metais com a parede celular. Dados de literatura têm registro de concentrações de metais no lodo, de até 4%.

Os demais metais analisados neste trabalho: cromo: 0,048 mg/l, cádmio: 0,029 mg/l e chumbo: 0,091 mg/l, não são elementos considerados nutrientes, portanto, em princípio, são considerados tóxicos. Ainda que estas concentrações permitam aclimação, não impedindo o uso de tratamento biológico, chegarão ao lodo.

> A relação DBO/DQO média encontrada neste estudo, foi de  $0,6 \pm 0,17$  mg/l, caracterizando um esgoto no limiar da necessidade de aclimação para tratamento biológico (valores  $\geq 0,6$ ), embora essa média tenha sido obtida em função de discrepâncias, onde 32% das amostras avaliadas acusaram valores de DBO/DQO  $> 0,6$  e bem discrepantes, e as demais variaram de 0,6 a 0,2, mostrando a necessidade de aclimação; portanto uma tendência desse esgoto, indicativa da presença de algum tipo de elemento tóxico.

> Eckenfelder (1989), cita que substâncias orgânicas como por exemplo, o fenol, são tóxicas em altas concentrações, porém biodegradáveis em baixas concentrações; os surfactantes, também se encontram nessa categoria, já que a taxa de transferência de oxigênio nos processos biológicos é afetada não só por temperatura, turbulência e nível do líquido, mas também pela presença de agentes tensoativos, que mudam a tensão superficial, mesmo em pequenas concentrações.

> Paxéus & Schröder (1995), chamam a atenção para os surfactantes do tipo poliglicol e éter poliglicol, considerados não recalcitrantes, e que, no entanto, não são removidos em processos de lodo ativado, mas somente parcialmente transformados em ácidos altamente persistentes; é preciso se preocupar com a introdução de novos produtos de uso doméstico nos esgotos.

> A relação DQO/DBO ficou num valor médio de  $2,3 \pm 0,7$  mg/l, tendo alcançado em algumas amostras valor maior que 4:1, valor de referência para a NT-205 (FEEMA,1991), como indicativo da necessidade de implantação de sistema de pré-tratamento de controle de carga orgânica não-biodegradável, a ser lançada na rede de

esgotos, por uma atividade poluidora industrial. Este esgoto estudado, representativo de 4000 habitantes, está mostrando características assemelhadas às do esgoto industrial.

3- O atendimento à NT-202 (FEEMA, 1986), no ponto de saída para lançamento na rede coletora, quanto a vários parâmetros e a concentração máxima de algumas substâncias consideradas recalcitrantes, deve ser observado:

> cinco substâncias foram contempladas no corrente estudo; MBAS (surfactante LAS), e os metais *Cd*, *Cr*, *Pb*, *Zn*. Uma sexta, o arsênio, deixou de ser avaliada por motivos operacionais -- o equipamento utilizado não estava adaptado para análise desse elemento.

Como pode ser observado na Tabela XIII, os metais estão todos abaixo dos valores preconizados pela NT-202.

TABELA XIII -- RESULTADOS COMPARATIVOS À NORMA NT-202

Dados	MBAS	Cd	Cr [mg/l]	Pb	Zn
corrente estudo	6,09	0,029	0,048	0,091	0,215
NT-202	2,0	0,1	0,5	0,5	1,0
comparação %	300	29	10	18	18

O cádmio foi o que registrou maior percentual comparado com limite exigido, 29%, seguido igualmente do chumbo e do zinco, com 18%.

Em relação aos surfactanes, o valor de LAS estimado -- 6,09 mg/l -- é maior que a concentração permitida para o lançamento na rede. Mesmo que não fossem consideradas as extrapolações propostas, por correções relativas a interferências e a vazão diária, que levaram o valor analítico encontrado de  $4,66 \pm 0,37$  mg/l de LAS (Tabela VII) ao valor considerado de 6,09 mg/l, ainda assim a concentração encontrada foi maior que o padronizado pela norma.

É sabido que nos tratamentos convencionais de lodo ativado há uma redução considerável na concentração de LAS, porém, acontecem oscilações aleatórias, que farão com que cargas não permitidas acabem sendo lançadas no corpo receptor, por efluentes considerados tratados, interferindo na qualidade ambiental.

Controla-se, com critério, o lançamento do esgoto industrial na rede coletora, por ser sabidamente portador de alta carga poluidora. Se não controlado exigiria ETE's de maior capacidade, ou ainda tratamentos específicos, onerando o Estado, o que recai sobre a sociedade.

O esgoto doméstico, como pode ser observado nos dados obtidos nesse estudo, hoje mais do que nunca, é uma significativa fonte difusa de poluentes, ainda que em níveis não tão altos quanto os industriais. Essa tendência deve ser considerada, para que se busque formas de controle aplicáveis aos esgotos domésticos, visando alterações futuras.

A Tabela IX mostra que dos metais analisados no corrente estudo, o cádmio foi o que apresentou, em relação ao demais estudos, maior variação percentual de crescimento do consumo percapita, seguido do chumbo e do cromo. O Zinco, embora apresente uma variação negativa em relação ao valor dos estudos de Jenkins & Russel (EUA), comparado com os "18 estudos anteriores", mostra uma taxa crescente de variação, como os demais metais. Esse crescimento poderia ser uma tendência ligada ao consumo exagerado, quer por desperdício ou excesso de oferta de produtos, somado à falta de controle desses elementos nos produtos.

## 7 - CONCLUSÕES

As normas FEEMA NT-202, DZ-205 e DZ-215, empregadas na avaliação de lançamento de esgotos, foram as normas utilizadas neste trabalho de tese, para verificar se os esgotos domésticos, portanto de origem não industrial e considerados pela norma DZ-215 como um esgoto composto de matéria orgânica biodegradável, realmente mantêm esta condição nos dias atuais, década de 90 e com cinquenta anos de evolução da indústria química.

Com uma gama enorme de produtos à disposição nas prateleiras dos supermercados, a carga orgânica representada pelos esgotos domésticos pode ser considerada tão inofensiva como há 50 anos atrás, a ponto de apenas as indústrias serem consideradas as grandes geradoras de resíduos recalcitrantes? Ainda porque, a população urbana cresceu desenfreadamente, no Brasil, principalmente nas grandes metrópoles, como é o caso do Rio de Janeiro. Com ela cresceu também o consumo, e de produtos facilitadores das tarefas do dia a dia, sem a existência de qualquer forma de interferência junto à população sobre o consumo desses produtos e sua utilização, transformando uma carga orgânica considerada facilmente tratável, em uma carga orgânica com características não tão marcantes de biodegradabilidade, merecendo maior preocupação.

O esgoto bruto em estudo neste trabalho, representativo de uma população de 4000 habitantes, apresentou:

uma carga orgânica unitária, medida em DBO, de 98 g/hab.d, muito maior que o estabelecido na DZ-215 -- 54 g/hab.d

uma concentração de LAS de 6,09 mg/l, maior que a concentração permitida para o lançamento na rede.

consumo percapita de surfactante LAS de 2,9 g/hab.d, calculado a partir da concentração encontrada de 6,09 mg/l, contra 4,0 g/hab.d previstos na Europa Ocidental (Painter & Zabel, 1988) e 4,5 g/hab.d em Owlwood, U.K. (Holt, et al., 1995), mostrando que provavelmente essa concentração de 6,09 mg/l está realmente aquém do real, devido a interferências negativas citadas.

relação DBO/DQO média de  $0,6 \pm 0,17$  mg/l , tendendo a um esgoto no limiar da necessidade de aclimação, para tratamento biológico, indicativa da presença de algum tipo de elemento tóxico, como discutido.

relação DQO/DBO com valor médio de  $2,3 \pm 0,7$  mg/l, tendo alcançado em algumas amostras valor maior que 4:1, valor de referência para a NT-205 (FEEMA, 1991), como indicativo da necessidade de implantação de sistema de pré-tratamento de controle de carga orgânica não-biodegradável, a ser lançada na rede de esgotos, por uma atividade poluidora industrial.

os metais avaliados: *Cd*, *Cr*, *Pb*, *Zn*, em concentrações abaixo das preconizadas pela norma NT-202, embora com o Zinco apresentando concentração capaz de interferir nos tratamentos biológicos. O cádmio foi o que registrou maior valor percentual comparado ao valor da norma; e ainda, o maior valor de consumo percapita, comparado aos valores dos outros trabalhos mencionados.

A carga industrial, pontual pode ser devidamente controlada para não agredir o meio ambiente, ou, aos cofres públicos com demandas não previstas para as ETE's. Uma carga difusa -- esgotos domésticos -- formada pelos mais variados produtos domissanitários, cosméticos e de higiene, e, que mostra uma nova tendência, nas características desse esgoto, como controlar? Como controlar o consumo desenfreado, que é provavelmente um fator a mais a ser considerado? São aspectos que exigirão, num futuro próximo, outras formas de controle, para que esses poluentes originários dos produtos domissanitários, de higiene e cosméticos, não atinjam valores que venham a comprometer o tratamento municipal de esgotos e o meio ambiente.

Para que se estabeleça limites de exposição de determinado meio a uma substância química, é preciso levar em consideração todas as possíveis fontes dessa substância. Os produtos de consumo, no mundo atual, como mostrado no corrente estudo, devem ser fator de atenção quanto a esse aspecto, uma vez que diluídos na massa líquida, colocam o meio e o Homem em riscos cada vez maiores, não devendo ser relegados a segundo plano, em presença dos resíduos sólidos gerados por suas embalagens.



É preciso que a aceitação dos produtos em oferta no mercado, venha a se adequar às condições atuais de controle ambiental, que visam o ciclo de vida do produto, reavaliando a sua composição, não só quanto ao princípio ativo, mas também quanto aos coadjuvantes.

O controle do consumo, por outro lado, está relacionado aos hábitos e costumes da população, que precisa conhecer mais os riscos que corre com o uso de produtos domissanitários e de higiene e limpeza; não apenas os por contato direto com o produto, mas também aqueles que indiretamente vão atingir o homem, por contaminarem a água, o solo, o ar e o alimento.

Há, portanto, uma incongruência no aspecto geral das Normas, quanto à qualificação dos esgotos domésticos, e nesse caso, ou/e:

se restringe o consumo através de um maior rigor na produção dos produtos;

se estabelece novas normas para o esgoto doméstico, o que para a cultura atual seria um ponto nevrálgico;

se investe largamente em educação ambiental, o que provavelmente induziria a mudanças no mercado de produtos domissanitários, face a um consumidor consciente das questões ambientais.

É preciso atentar para essa fonte de poluição, que em termos de impactos visuais imediatos não é tão perceptível quanto os resíduos sólidos, implicando portanto em riscos iminentes.

## 8 - BIBLIOGRAFIA

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA; WEF., 1995. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19 ed. Washington D.C.: APHA.

ANDERSON, L.C.D. & BRULAND, K.W., 1991. *Environmental Science and Technology*, 25:420.

BRAILE, P.M. , 1993. **Manual de Tratamentos de Águas Residuárias Industriais**. S. Paulo: CETESB.

BRANCO, S. M., 1986. **Hidrobiologia Aplicada À Engenharia Sanitária**. S. Paulo: CETESB/ ASCETESB.

BEYENAL, N. Y. , et al. , 1997. **Combined Effects of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on Activated Sludge Process**. *Water Research* 31-4: 699-704.

BOWEN, J. J. L., 1979. **Environmental Chemistry of the Elements**, pp. 333, London: Academia Press.

BRUNNER, P. H.; et al., 1988. **Occurrence and Behaviour of Linear Alkylbenzenesulphonates, Nonnylphenol, Nonnylphenol Mono and Nonnylphenol Dierhoxylates in Sewage and Sewage Sludge Treatment**. *Water Research*, 22-12: 1465-1472.

CARVALHO, B. A. ,1980. **Ecologia Aplicada ao Saneamento Ambiental**, pp. 66, Rio de Janeiro: ABES; BNH; FEEMA.

CARVALHO, C. E. V. & LACERDA, L. D., 1992. **Heavy Metals in the Guanabara Bay Biota: Why such low concentrations?** . *Ciência e Cultura*, 44 (2/3): 184-186.

CASTRO, N. ; BAUCH, T. ; NEVES, S.A. , 1979. **Biodegradabilidade dos Alquilbenzeno Sulfonatos Presentes nos Detergentes de Uso Doméstico**. In: 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. S. Paulo: CETESB.

- CHARBONNEAU, J. P. ; et al.; 1979. **Enciclopédia de Ecologia**, pp. 205-234, S.Paulo: EPU/ EDUSP.
- COMBER, S. D. W. & , A. M. , 1996. **Heavy Metals Entering Sewage - Treatment Works from Domestic Sources**. Journal Chart. Inst. Water Environment 10 (2): 137-142.
- CORVALÁN, C. ; et al. , 1996. **Development of Environmental Health Indicators**. In Linkage Methods for Environment and Health Analysis, pp. 27 -29, GENEVA: WHO.
- DIAS, H. P., 1980. **Vigilância Sanitária de Medicamentos e Drogas**: Insumos Farmacêuticos, Produtos de Higiene, Cosméticos, Perfumes, Saneantes Domissanitários, Artigos Destinados à Correção Estética e Outros Bens de Interesse da Saúde Pública. Brasília: MS.
- ECKENFELDER, W. W. 1989. **Industrial Water Pollution Control**. N.Y.: McGraw Hill.
- EPA. , 1996. **Normas y Guías de La Agencia de Proteccion Ambiental (EPA) dos Estados Unidos de America**. Washington, D.C. : EPA
- FEEMA. , 1986. **Critérios e Padrões Para Lançamento de Efluentes Líquidos, NT 202.R-10 de 12/12/86**. Rio de Janeiro: FEEMA.
- FEEMA. , 1990. **Critérios e Padrões para Controle da Toxicidade em Efluentes Líquidos Industriais, NT 213. R- 4 de 4/4/90**. Rio de Janeiro: FEEMA.
- FEEMA. , 1993. **Diretriz de Controle de Carga Orgânica Biodegradável em Efluentes Líquidos de Origem Não Industrial, DZ 215.R- 0 de 7/4/93**. Rio de Janeiro: FEEMA.
- FEEMA. , 1992. **Resolução CONAMA Nº 20 de 18/6/86** . In Legislação Ambiental Básica, pp. 178-190. Rio de Janeiro: FEEMA / SINICON.
- FELCMAN, J. , 1993. **Elementos Químicos Importantes para a Vida: cromo**. São Paulo: Editora Rebizzi.

- HAMMER, M. J. , 1979. **Sistemas de Abastecimento de Água e Esgoto**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora.
- HERING, G. J. , 1996. **Risk assessment for arsenic in drinking water: limits to achievable risk levels**. Journal of Harzadours Materials, 45: 175-184.
- HIGASHI, K. ; et al., 1982. **Determinação de Surfactantes Aniônicos no Esgoto Doméstico: Estimativa de Concentração Real em Função de Proteínas Presentes no Esgoto**. Rio de Janeiro: FEEMA.
- HOLT, M. S. ; et al., 1995. **AIS / CESIO Environmental Surfactant Monitoring Programme SDIA Sewage Treatment Pilot Study on Linear Alkylbenzene Sulfhonate (LAS)** . Water Research, 29-9: 2063-2070.
- HUGHES, K. ; MEEK, M.E.; NEWHOOK, R. and CHAN, P. K. L. , 1995. **Speciation in Health Risk Assessments of Metals: Evaluation of Effects Associated with Forms Present in Environment**. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 22: 213-220.
- HUERGO, M. T. ; SHIZURU, L. J. , 1987. **Cómo Disminuir la Acción Contaminante del Detergente**. Revista de la Escuela Nacional Preparatoria UNAM 1 (2): 10-20.
- IMHOFF, Karl., 1986. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. S. Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.
- JENKINS, D. ; RUSSEL, L. L. , 1994. **Heavy Metals Contribution of Household Washing Products to Municipal Wastewater**. Water Environmental Research, 66: 805.
- JORDÃO, E. P. ; PESSÔA, C.A. , 1995. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. Rio de Janeiro: ABES.
- KINGSTON ( Skip ), H.M.; Editor of National Institute of Standards and Technology ; JASSIE, L B. ; Editor of CEM Corporation. , 1988. **Introduction to Microwave Sample Preparation - Theory and Practice** . Washington, D.C.: American Chemical Society.
- KIRMELE, R.A. , 1989. **Surfactants**. In Tenside Detergents, 26: 169-176.

- LEME, F. P. , 1984. **Engenharia do Saneamento Ambiental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora.
- LUND, F. H. , 1971. **Industrial Pollution Control Handbook**. N.Y. : McGraw Hill Book.
- MEEK, M. E. and HUGHES, K. , 1995. **Risk Determination For Metals and Compounds Under CEPA**. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 22: 206-212.
- METCALF & EDDY. , 1991. **Wastewater Engineering**. N.Y.: Mc Graw Hill.
- MOON, C. H. ; et al., 1994. **Variation of Trace Cu, Pb, and Zn in Sediment and Water of an Urban Stream Resulting From Domestic Effluents**. Water Research 28 (4): 985-991.
- NRIAGU, J.O. (Ed.). , 1994. **Arsenic in the Environment, Part II: Human Health and Ecosystem Effects** , pp. 291. New York: Wiley-Interscience.
- OSSANAI, J. , 1980. **Efeitos dos metais pesados na saúde**. In Seminário sobre Poluição por Metais Pesados, 1 : 1979, Brasília , Anais, pp.103-128. Brasília: Secretaria Especial do Meio Ambiente.
- PAXÉUS, N. & SCHRÖDER, H.F. , 1995. **Screening for non-regulated organic compounds in municipal wastewater in Göteborg, Sweden**. Water Supply 13 (3/4): 125-130.
- PAZ, R. A. O. , 1987. **Determinación de la Biodegradabilidad de los Detergentes de Uso Doméstico en la ciudad de La Paz**. La Paz: Instituto de Ingeniería Sanitaria.
- PELCZAR, M. J. ; REID, R. ; CHAN, E. C. S. , 1980. **Microbiologia**, vol. I. N.Y.: McGraw Hill.
- PETERSON, P. J. , 1971. **Unusual accumulations of elements by plants and animals**. Sci. Prog., 59: 505-526.
- PERAZA, A. , 1982. **Los Detergentes**. Ambiente, 6 (2): 8-12.
- ROUQUARIOL, M. Z. , 1993. **Epidemiologia & Saúde**. Rio de Janeiro: MEDSI.

- SAWYER & Mc CARTY., 1978. **Chemistry for Environmental Engineering**. N.Y. : McGraw Hill.
- SHREVE, R. N. ; BRINK, Jr, J. A. , 1977. **Indústrias de Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara.
- SNVS /MS; SDSV /MA. , 1987. **Substâncias Tóxicas em Agricultura, Pecuária e Produtos Domissanitários**. In Portarias N° 01 SNVS/ MS e SDSV/ MA; N°10 SNVS/ MS de 1985. S.Paulo: Andrei Editora.
- SWISHER, R. D. , 1987. **Surfactant Biodegradation**, 2nd ed. N.Y.: Marcel Dekker Editor.
- TABOR, C.F. and BARBER, L. B. , 1996. **Fate and Linear Alkylbenzene Sulfonate in the Mississippi River**. **Environmental Science & Technology**, 30 (1): 161-171.
- WILLINGHAM, C. A. ; ANDERSEN, K. J. , 1966. **Use of Microorganisms for Detecting Toxic Materials in Water** . **Water & Sewage Works**, dec./ 96: 464 -467.

## 9 - ANEXOS

## 9.1 - Figuras e Tabelas

Figura I-- Cadeia Ambiente-Saúde

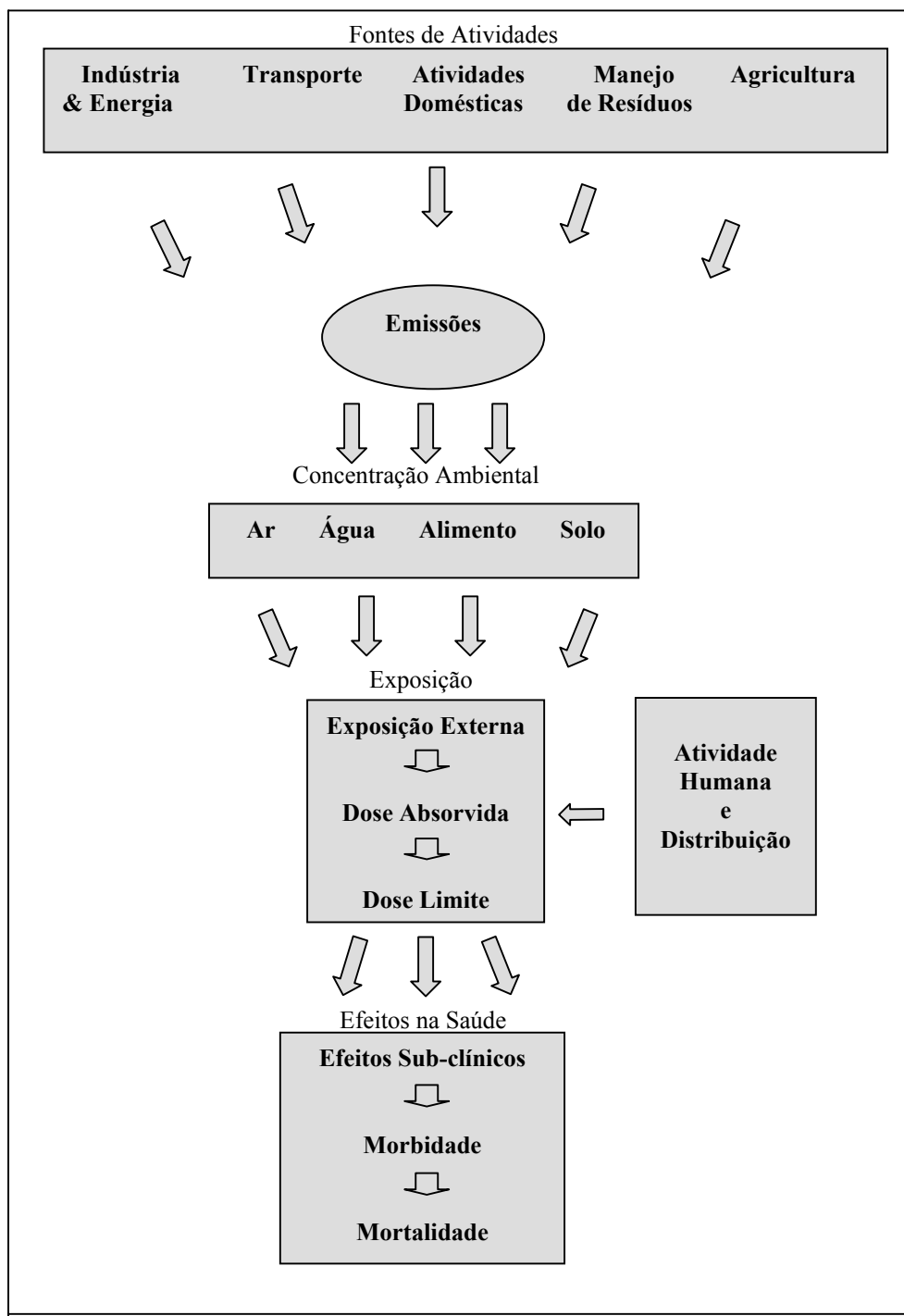
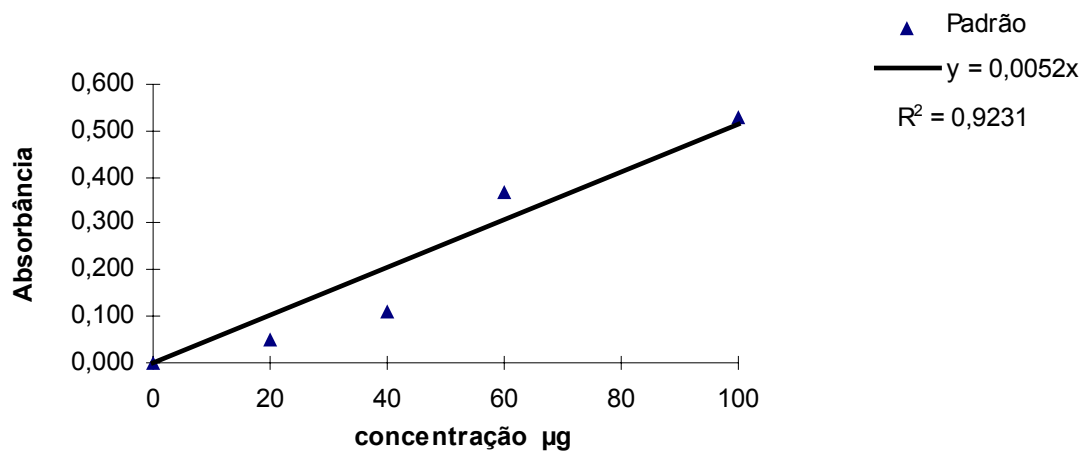




Figura II-- Curva de calibração: Surfactantes

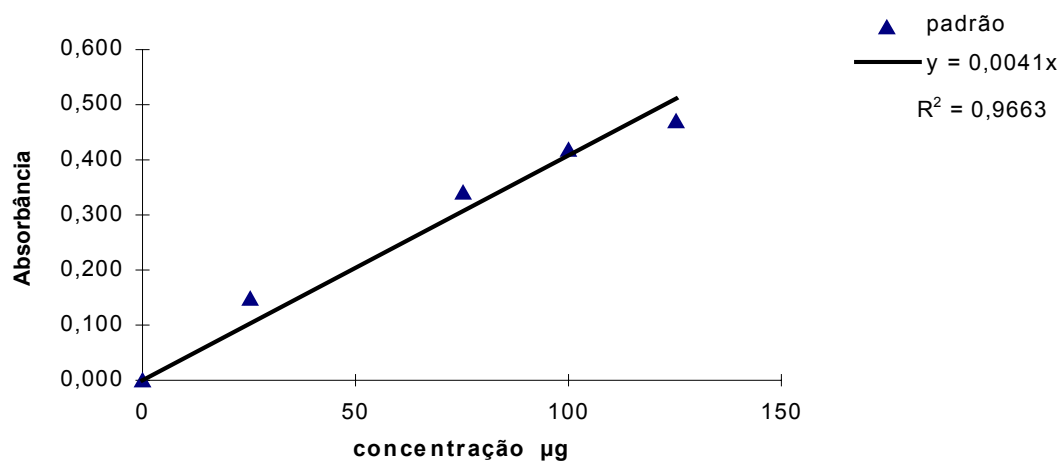


PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0,000
P1	4	0,4	20	0,050
P2	8	0,8	40	0,110
P3	12	1,2	60	0,370
P5	20	2,0	100	0,530
P4	16	1,6	80	0,300
Branco	100			0,038

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A2-2	25/100	1,21	121,15	0,63
A teste	NA			
A2	25	4,85		

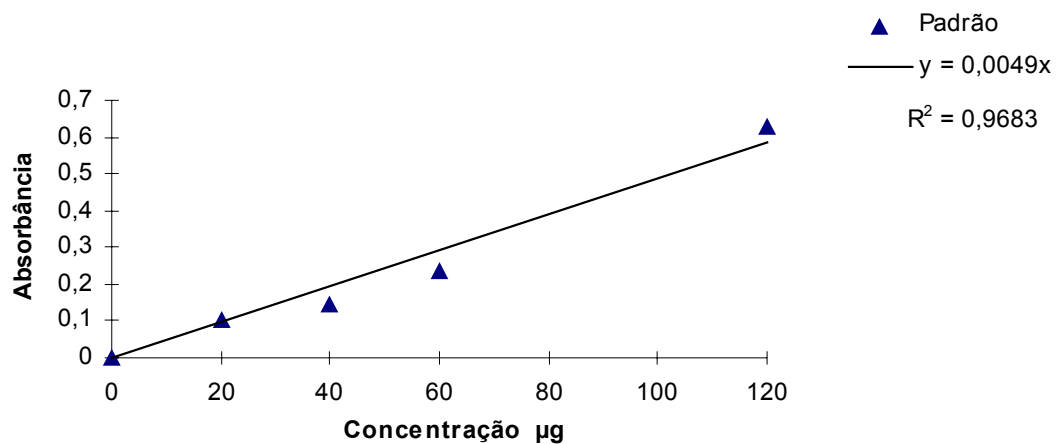
Figura III-- Curva de calibração: Surfactantes



PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0,000
P1	5	0,5	25	0,150
P3	15	1,5	75	0,340
P4	20	2,0	100	0,420
P5	25	2,5	125	0,470
P2	10	1,0	50	0,150
Branco	100			0,055

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A3-1	25/100	1,29	129,27	0,53
A3-2	25/100	1,07	107,32	0,44
A3-3	25/100	0,88	87,80	0,36
A teste		NA		
A3	25	4,33		

Figura IV-- Curva de calibração: Surfactantes

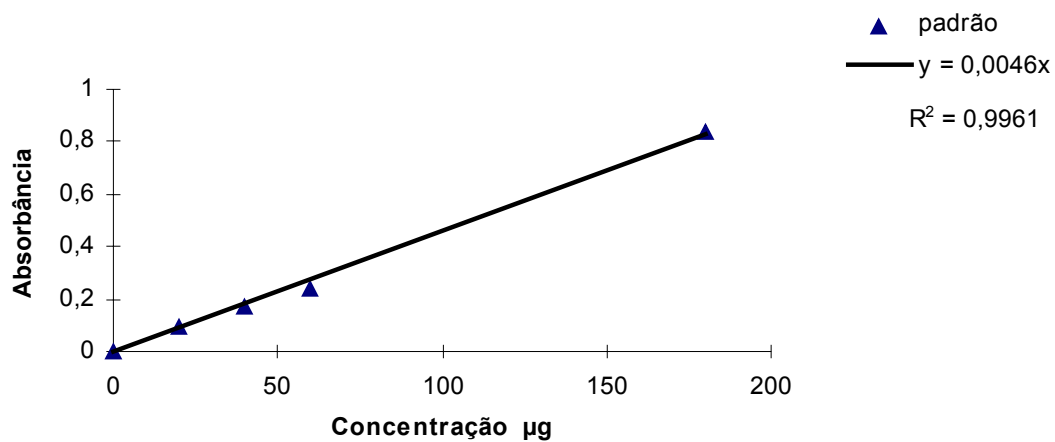


PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,103
P2	8	0,8	40	0,144
P3	12	1,2	60	0,237
P4	24	2,4	120	0,626
P5	36	3,6	180	0,962
Br	100			0,044

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A4-1	25/100	0,82	81,84	0,40
A4-2	25/100	1,29	129,39	0,63
A teste		0,95	47,55	0,23
<b>A4</b>	<b>25</b>	<b>4,22</b>		

Figura V-- Curva de calibração: Surfactantes

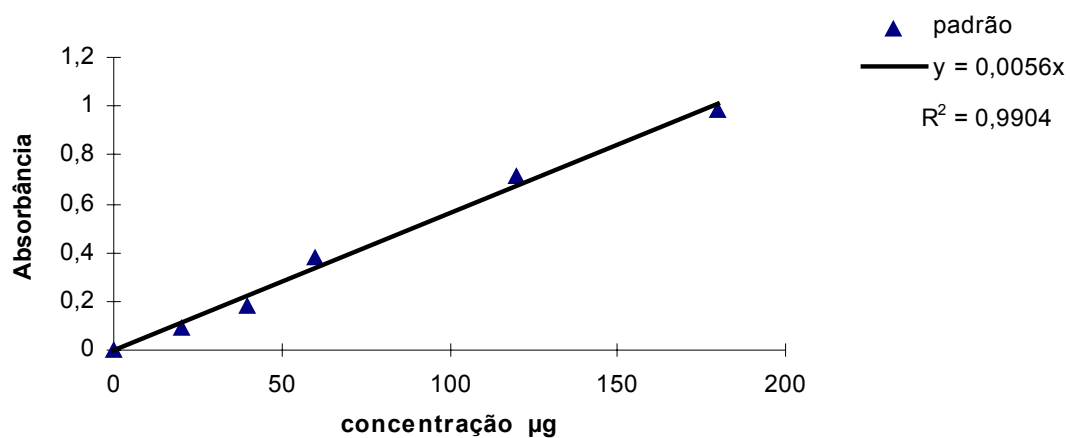


PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,098
P2	8	0,8	40	0,169
P3	12	1,2	60	0,240
P5	36	3,6	180	0,840
P4	24	2,4	120	0,686
Br	100			0,040

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A5-1	25/100	1,550	155,000	0,713
A5-2	25/100	1,607	160,652	0,739
A teste		0,95	47,391	0,218
A5	25	6,31		

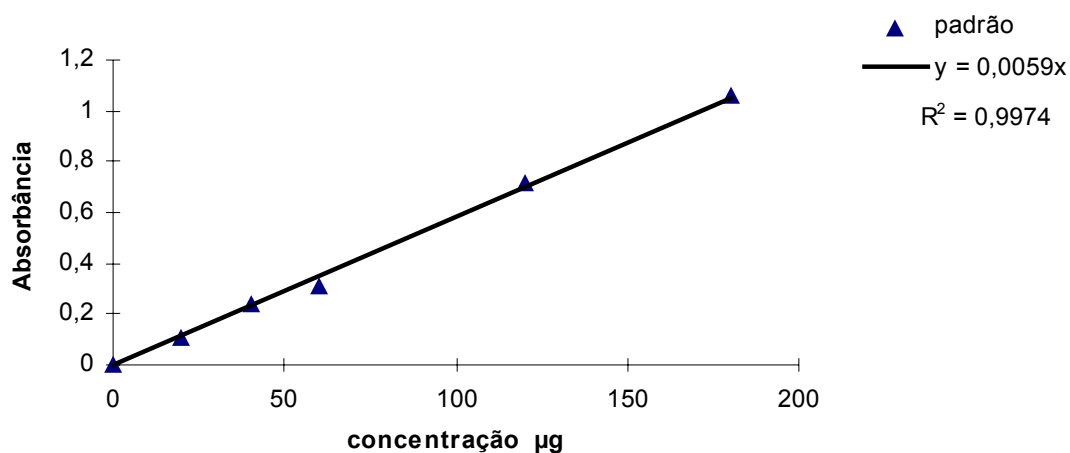
Figura VI-- Curva de calibração: Surfactantes



PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,088
P2	8	0,8	40	0,176
P3	12	1,2	60	0,378
P4	24	2,4	120	0,716
P5	36	3,6	180	0,983
Br	100			0,034

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A6	20/100	0,97	96,79	0,542
A7	20/100	0,33	33,21	0,186
A teste		0,93	46,25	0,259
A6	20	4,84		
A7	20	1,66		

Figura VII-- Curva de calibração: Surfactantes

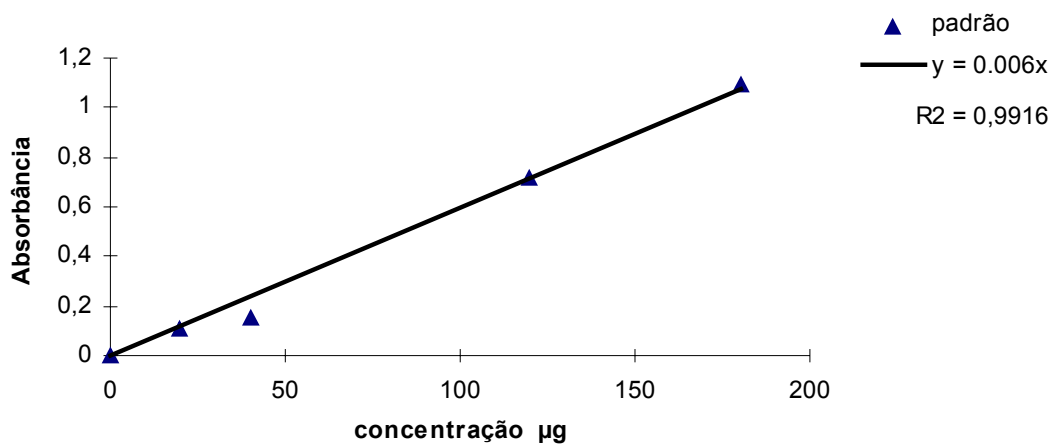


PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,102
P2	8	0,8	40	0,238
P3	12	1,2	60	0,311
P4	24	2,4	120	0,717
P5	36	3,6	180	1,059
Br	100			0,037

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A8	20/100	0,869	86,949	0,513
A9	20/100	0,769	76,949	0,454
A teste		0,929	46,441	0,274
A8	20	4,35		
A9	20	3,85		

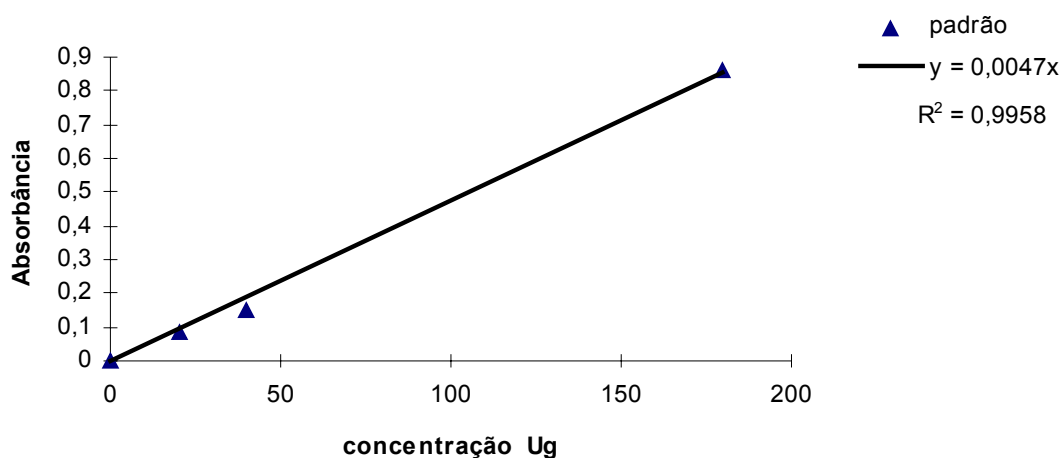
Figura VIII-- Curva de calibração: Surfactantes



PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,103
P2	8	0,8	40	0,156
P4	24	2,4	120	0,714
P5	36	3,6	180	1,091
P3	12	1,2	60	0,242
Br	100			0,032

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A10	20/100	0,853	85,333	0,512
A11	20/100	0,993	99,333	0,596
A teste		1,017	50,833	0,305
A10	20	4,27		
A11		4,97		

Figura IX-- Curva de calibração: Surfactantes



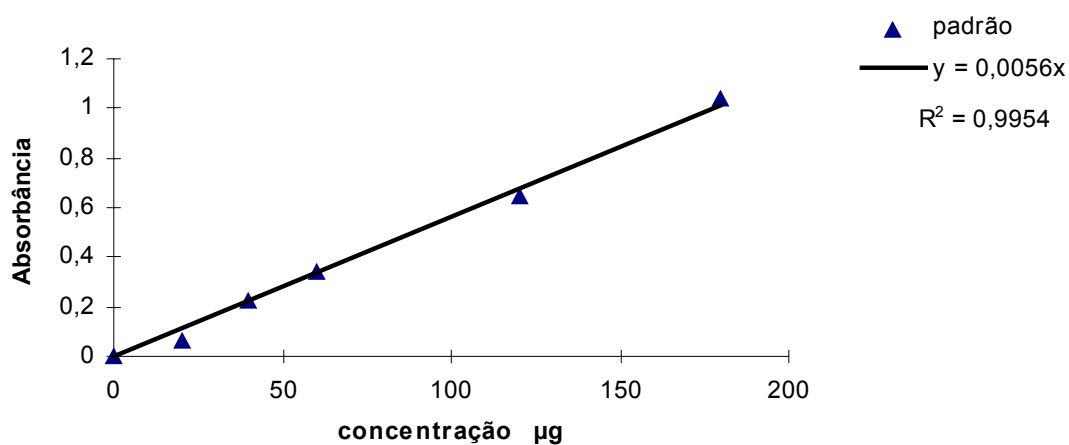
PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,085
P2	8	0,8	40	0,147
P5	36	3,6	180	0,863
P3	12	1,2	60	0,309
P4	24	2,4	120	0,646
Br	100			0,040

AMOSTRA	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A12	20/100	0,736	73,617	0,346
A13	20/100	0,970	97,021	0,456
A14	20/100	1,077	107,660	0,506
A15	20/100	1,313	131,277	0,617
A16	20/100	0,719	71,915	0,338
A teste		0,864	43,191	0,203

A12	20			
A13	20	4,85		
A14	20	5,38		
A15	20	6,56		
A16	20	3,60		



Figura X-- Curva de calibração: Surfactantes



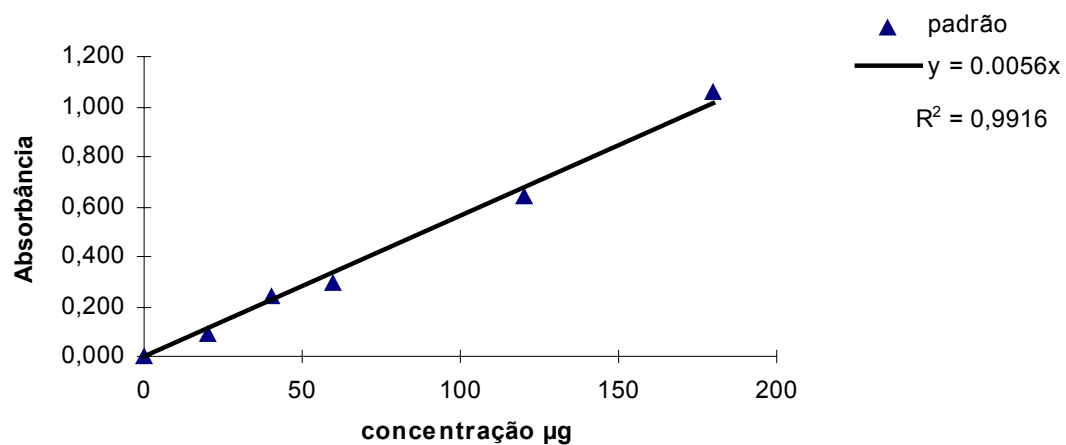
PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0
P1	4	0,4	20	0,066
P2	8	0,8	40	0,226
P3	12	1,2	60	0,336
P4	24	2,4	120	0,646
P5	36	3,6	180	1,036
Br	100			0,04

AMOSTRA	VOLUME ml	µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A17*	20/100	0,036	3,571	0,020
A18	20/100	0,873	87,321	0,489
A Teste		0,986	49,286	0,276
A17*	20	0,18		
A18	20	4,37		

\* amostra acidificada

Figura XI-- Curva de calibração: Surfactantes



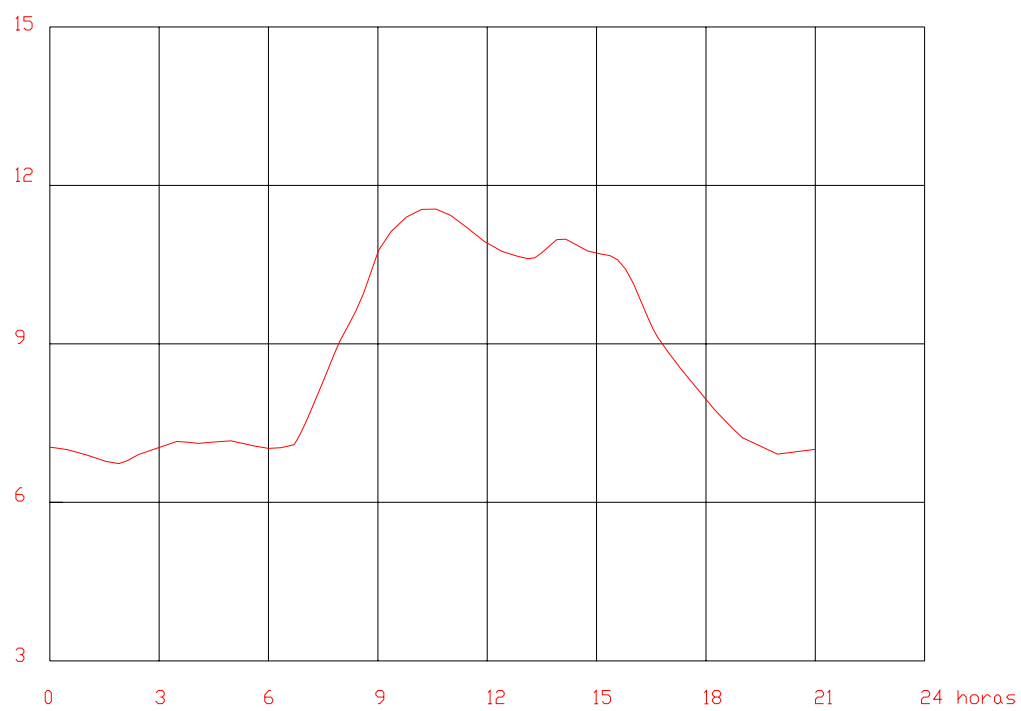
PADRÃO	VOLUME ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
Auto-zero	0	0	0	0,000
P1	4	0,4	20	0,090
P2	8	0,8	40	0,236
P3	12	1,2	60	0,289
P4	24	2,4	120	0,636
P5	36	3,6	180	1,058
Br	100			0,035

AMOSTRA	ml	LAS µg/ml	LAS µg	ABSORBÂNCIA
A19	20/100	0,793	79,286	0,444
A20	20/100	0,991	99,107	0,555
A21	20/100	0,902	90,179	0,505
A teste		1,014	50,714	0,284

A19	20	3,96		
A20	20	4,96		
A21	20	4,51		

Figura XIII-- Hidrograma típico da cidade do Rio de Janeiro

L / s



Hidrograma típico

Fonte: Jordão &amp; Pessôa (1995)

TABELA XI - Concentração de metais: produtos domésticos de higiene e limpeza

Produto	[mg/Kal]						
	<sup>J</sup> As	<sup>J</sup> Cd	<sup>C</sup> Cd	<sup>J</sup> Cr	<sup>J</sup> Pb	<sup>J</sup> Zn	<sup>C</sup> Zn
detergente (nó)	13.8	0.26	72.3	<1.0	<0.2	7.27	25.7
	-	-	15.46	-	-	-	1.13
detergente (L.)	0.023	<0.2	-	<1.0	<0.2	1.16	-
branqueador (L)	0.005	<0.2	21.9	<1.0	<0.2	2.89	0.2
branqueador (P)	20.0	0.72	-	<1.0	<0.2	5.01	-
amaciante (L)	0.011	<0.2	9.7	<1.0	<0.2	<0.5	0.1
detergente(L) pia	0.013	<0.2	11.0	<1.0	<0.2	<0.5	0.2
detergente (L)	6.63	0.37	-	<1.0	0.37	7.84	-
(lav. de louça)							
detergente (P)	18.8	1.06	-	<1.0	<0.2	9.2	-
(lav. de louça)							
banho de espuma	-	-	12.0	-	-	-	0.15
condicionador:	-	-	27.65	-	-	-	1.1
xampu medicinal	-	-	17.4	-	-	-	4900.0

L: líquido; P: pó

<sup>J</sup> Jenkins & Russel (1994)<sup>C</sup> Comber & Gunn (1996)

## 9.2 - Notas

### *I - Contribuição individual de ST*

$$ST = 424 \text{ mg/l} \times 1896 \cdot 10^3 \text{ l/d} / 4000 = 200 \text{ g/hab.d}$$

### *II- Carga orgânica bruta / Carga unitária*

$$DBO = 206 \text{ mg/l}$$

$$C = 206 \times 1896 \times 10^{-6}$$

$$C = 391 \text{ Kg DBO/d}$$

$$\text{carga unitária: } 391 / 4000 = 0,098 \text{ Kg DBO/hab.d}$$

### *III - Correção da concentração de LAS para 24h*

$$M_{\text{geral - período 24h}} = 15,1 \text{ mg/l}$$

$$M_{\text{dias 1 e 5 - período de 24h}} = 17,85 \text{ mg/l}$$

17,5 mg/l -- concentração média no período diurno do dia 1

18,2 mg/l -- concentração média no período diurno do dia 5

$$M_{\text{dias 1e5 -período 7às 15h}} = 18,34 \text{ mg/l}$$

18,78 mg/l -- concentração média no período de 7 às 15h, no dia 1

17,90 mg/l -- concentração média no período de 7 às 15h, no dia 5

$$\text{Fator de correção para calcular } M_{\text{geral - período 7 às 15h}} : 18,34 / 17,85$$

$$M_{\text{geral - período 7às 15h}} = 15,1 (18,34 / 17,85) = 15,51 \text{ mg/l}$$

$$\text{Fator de correção para extrapolação} : 15,1 / 15,51 = 0,9736$$

$$\text{Concentração média de LAS}_{\text{geral - período 24h}} = 4,66 \times 0,9736 = 4,54 \text{ mg/l}$$

*IV - Concentração real de surfactantes aniônicos no esgoto, corrigidas interferências negativas em função das proteínas do esgoto (Higashi, et al.;1982).*

$$y = Ax^b \quad y - \text{concentração real de detergente}$$

x- concentração encontrada analiticamente

A e b- são constantes para um dado valor de proteína(N Kj. org.)

$$A = 0,8517 N^{0.1659}$$

$$b_1 = 1,2842 N^{-0.1449} \quad \text{curva descendente } (5,8 < N < 9,7)$$

$$b_2 = 0,8143 N^{0.0591} \quad \text{curva ascendente } (9,7 < N < 29,0)$$

Aplicando então a equação  $y = A x^b$  para calcular o valor real da concentração de LAS no esgoto em estudo, onde o resultado obtido, analiticamente, para a concentração de LAS como MBAS foi de 4,54 mg/l ; temos:

$$\text{MBAS} = 4,54 \text{ mg/l}$$

$$N \text{ Kj.} = 20 \text{ mg/l} \Rightarrow A = 1.40$$

$$b_2 = 0,972 \quad \therefore y = 1,40 x 4,54^{0.972}$$

$$y = 6,09 \text{ mg/l}$$

*V - Carga de LAS*

$$[\text{LAS}] = 6,09 \text{ mg/l} = 6,09 \text{ g/m}^3$$

$$\text{LAS} / \text{d} = 6,09 \text{ g/m}^3 \times 1896 \text{ m}^3/\text{d} = 11,55 \text{ Kg/d}$$

$$\text{LAS} / \text{hab.d} = 11,55 / 4000 = 2,89 \text{ g/hab.d}$$

*VI - Extrapolação dos valores dos metais, para uma média diária*

$$\text{Cd: } 0.85 \times 0.034 = 0,029 \text{ mg/l}$$

$$\text{Cr: } 0.85 \times 0.056 = 0,048 \text{ mg/l}$$

$$\text{Pb: } 0.85 \times 0.106 = 0,091 \text{ mg/l}$$

$$\text{Zn: } 0.85 \times .215 = 0,183 \text{ mg/l}$$

***VII - Carga de metais no esgoto (mg/hab.d)***

$$\text{Cd} = 0,029 \times 1896 \times 10^3 / 4000$$

$$= 0,029 \times 474 = 13,746 \text{ mg/hab.d}$$

$$\text{Cr} = 0,048 \times 474 = 22,752 \text{ mg/hab.d}$$

$$\text{Pb} = 0,091 \times 474 = 43,134 \text{ mg/hab.d}$$

$$\text{Zn} = 0,183 \times 474 = 86,742 \text{ mg/hab.d}$$

***VIII - Fontes dos 18 dados comparativos dos estudos de Jenkins & Russel (1994)***

1- New York, N.Y. -- Davis and Jacknow (1975)

2-Pittsburg, Pa. -- Davis and Jacknow (1975)

3- Muncie, Ind. -- Davis and Jacknow (1975)

4-Federal Republic of Germany -- Nolte (1985)

5-Martinez, Calif. -- James M. Montgomery (1985)

6- Oakdale, III. -- Gumham et al. (1979)

7- Hanover Park, III. -- Gumham et al. (1979)

8- San Francisco, Calif. -- L. Walker and Associates (1987)

9- San Jose, Calif. -- L. Walker and Associates (1987)

10- East Bay Municipal Utilities District, Oakland, Calif. -- L. Walker and Associates (1987)

- 11- Federal Republic of Germany -- ATV (1982)
- 12- Elmvale, Ontário, Canadá -- Atikins et al. (1978)
- 13- Shelburn, Ontário, Canadá -- Atikins et al. (1978)
- 14- Burlington, Ontário, Canadá -- Atikins et al. (1978)
- 15- New York, N.Y. -- Klein et al. (1974)
- 16- Yokosuda, Japan -- Moriyama et al. (1989)
- 17- Hachinore, Moriyama et al. (1989)
- 18- Hakodate, Moriyama et al. (1989)

*IX - [Zn] requerida para oxidação biológica*

DBO = 206 mg/l

[Zn] = 0,183 mg/l

$$\text{Zn } \frac{\text{mg}}{\text{mg DBO}} = \frac{0,183}{206} = 89.10 \cdot 10^{-5} \text{ mg/ mg DBO}$$