



ABORDAGEM ECOTOXICOLÓGICA APLICADA AOS EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA APÓS TRATAMENTO CONVENCIONAL FÍSICO-QUÍMICO

Rodrigo Matuella Machado

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Avenida Bento Gonçalves 9500, Prédio 43426, Sala 103.
CEP 91501-970 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Ana Cristina Curia

Universidade Vale do Rio dos Sinos - Unisinos
Avenida Unisinos, 950, Sala C01 318 – Campus São Leopoldo
CEP 93220-750 – São Leopoldo – Rio Grande do Sul

Alexandre Arenzon

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Avenida Bento Gonçalves 9500, Prédio 43411, Sala 213.
CEP 91501-970 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Luiz Olinto Monteggia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Avenida Bento Gonçalves 9500, Prédio 44301.
CEP 91501-970 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul

Resumo: Este estudo apresenta os resultados de um programa de avaliação da toxicidade, direcionado à caracterização dos efluentes de uma indústria metal-mecânica, após tratamento em processo convencional físico-químico. A toxicidade aguda dos efluentes foi classificada predominantemente como expressiva para microcrustáceos da espécie *Daphnia magna*. Efluentes alcalinos gerados no processo de galvanoplastia ocasionaram a maior parcela de amostras expressivamente tóxicas. Quando os cenários de tratamento foram repetidos, a toxicidade tendeu a variar de forma inexpressiva entre as amostras coaguladas-floculadas. Reduções da toxicidade foram observadas em 22,2% dos tratamentos por coagulação-floculação, aumento em 30,6% e inalteração em 47,2%. Teores de sais dissolvidos foram observados em níveis impróprios à sobrevivência de *D. magna*, considerando a elevada concentração média de sólidos dissolvidos totais ($27,19 \text{ g.L}^{-1}$) dos efluentes, também representados pela alta condutividade média ($31,42 \text{ mS.cm}^{-1}$). Concentrações residuais de metais traços nos efluentes tratados também sugerem a contribuição de constituintes metálicos ao efeito tóxico agudo observado. As expressivas concentrações de sais dissolvidos nos efluentes indicam que a aplicação de processos avançados de tratamento é essencial para remoção destes sais e consequente redução da toxicidade.

Palavras-chave: Caracterização ecotoxicológica, *Daphnia magna*, Efluente galvânico, Processo físico-químico de tratamento.



ECOTOXICOLOGICAL APPROACH APPLIED TO THE EFFLUENTS OF A METAL FINISHING INDUSTRY AFTER CONVENTIONAL PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT

Abstract: *This study presents the results of a toxicity evaluation program aiming to characterize the effluents of a metal-mechanical industry after treatments in conventional physico-chemical process. The acute toxicity of the effluents was predominantly classified as expressive for the microcrustacean *Daphnia magna*. Alkaline effluents generated in the electroplating process caused the largest portion of samples with expressive toxicity. When the treatment scenarios were repeated, the toxicity tended to range slightly among the coagulated-flocculated samples. Toxicity reductions were observed in 22.2.% of the treatments by coagulation-flocculation, increase of the toxicity in 30.6 % and unchanged in 47.2 %. The dissolved salt contents were improper to survival of the *D. magna*, considering the high concentration average of total dissolved solids (27.19 g.L^{-1}) of the effluents, also represented by the high conductivity average (31.42 mS.cm^{-1}). The concentrations of trace metals also suggest the contribution of the metallic constituents to the observed acute harmful effect. The expressive concentrations of dissolved salts in the effluents indicate the application of advanced treatment processes is essential to remove these salts and enable the reduction of the toxicity.*

Keywords: *Toxicity characterization, *Daphnia magna*, Metal finishing effluents, physico-chemical treatment process.*

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos devido ao despejo de constituintes químicos tóxicos não removidos por processos convencionais de tratamento de efluentes apresenta-se como um fator de risco a ser considerado pelo setor industrial. Limites legais de toxicidade têm sido aplicados às fontes de emissão de efluentes instaladas no Brasil, o que tem impulsionado o setor industrial a reavaliar suas práticas operacionais e o desempenho dos seus processos de tratamento (ARENZON *et al.*, 2011).

Processos de acabamento superficial de peças metálicas são usualmente realizados por indústrias do setor metal-mecânico e invariavelmente geram efluentes líquidos durante operações de drenagem e substituição de banhos de imersão, enxágue de peças, retrolavagem de sistemas de recuperação de banhos de processo, entre outros. Dependendo da aplicação dos processos produtivos, estes efluentes podem ser compostos por metais, orgânicos refratários, agentes complexados, tensoativos, entre outros agentes químicos potencialmente tóxicos para organismos aquáticos (USEPA, 2000).

O processo convencional físico-químico tem sido amplamente aplicado para promover a desestabilização e agregação de partículas existentes em efluentes inorgânicos, favorecendo a decantação do sólido em fase coloidal e possibilitando a obtenção de um efluente clarificado (METCALF & EDDY, 2003). O tratamento de efluentes por processo físico-químico é usualmente iniciado pela precipitação de partículas e neutralização do pH, embora a aplicação prévia de etapas de oxidação de cianeto e redução de cromo (VI) possa ser requerida para posterior remoção destes constituintes, quando presentes (USEPA, 2000).

Além da toxicidade vinculada aos constituintes químicos descartados pelos processos produtivos, é prudente avaliar o efeito ocasionado pela adição dos insumos utilizados no tratamento dos efluentes, tais como coagulantes e floculantes, visto que, dependendo de suas composições, estes insumos nem sempre se mostram eficazes para redução da toxicidade, podendo inclusive agregar efeito tóxico quando presentes em concentrações inadequadas para preservação da vida aquática (USEPA, 1991; GUIDA *et al.*, 2004; HARFORD *et al.*, 2011).

Abordagens de avaliação integrada, de caráter analítico e ecotoxicológico, indicam que o atendimento aos padrões físicos e químicos de emissão de efluentes não garante ausência de efeito

nocivo aos organismos aquáticos. Neste contexto, indústrias estruturadas unicamente por sistemas convencionais de tratamento podem manter-se suscetíveis à ocorrência de toxicidade em seus efluentes tratados.

Neste contexto, o protocolo *Toxicity Reduction Evaluation* – TRE (USEPA, 1989) tem contribuído de forma significativa para estruturação de programas que objetivam reduzir a toxicidade de efluentes em unidades industriais. Os programas de TRE devem ser desenvolvidos de forma customizada para cada indústria, considerando que as metas, as adversidades e os componentes de cada fábrica são diferentes (LANKFORD, 1990). No entanto, de modo a evitar o desperdício de tempo e de recursos financeiros, durante as etapas iniciais de um programa de TRE é coerente que sejam adquiridas e validadas informações que caracterizem o cenário existente na indústria e que permitam uma avaliação do desempenho dos processos de tratamento disponíveis para redução da toxicidade dos efluentes (LANKFORD, 1990).

O presente estudo teve o objetivo de caracterizar um sistema de tratamento de efluentes, tipicamente utilizado em indústrias do segmento metal-mecânico, no que se refere: (1) aos níveis tóxicos existentes; (2) as variações da toxicidade de composições de tratamento similares; (3) as alterações da toxicidade após adição de coagulante e floculante aos tratamentos; (4) as variações e níveis de concentração de parâmetros analíticos representativos aos constituintes dos efluentes.

O desempenho do processo convencional físico-químico foi avaliado com o intuito de elucidar os níveis de toxicidade existentes ao longo dos períodos de operação da ETE da indústria. Estas informações podem fornecer subsídios para tomada de decisão quanto à alocação de recursos para tratamento avançado dos efluentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Fontes geradoras de efluentes

A avaliação proposta neste estudo contemplou correntes de efluentes não oleosos, geradas por uma indústria metal-mecânica, localizada no Estado do Rio Grande do Sul – Brasil. Conforme apresentado na Tabela 1, estes efluentes foram originados durante a execução de processos produtivos de fundição, decapagem, rebarbação e galvanoplastia, através de operações industriais que envolveram: enxágues e deslaques de peças manufaturadas, drenagens de soluções de processo e de lavagem de gases, lavagens de eletrodos e de areia oriunda de moldes de fundição e retrolavagens de colunas do sistema de recuperação de soluções de processo.

Tabela 1 – Processos e operações industriais geradores das correntes de efluentes.

Corrente de efluente bruto	Processo produtivo (Matéria-prima)									
	Fundição (Alumínio)	Decapagem (Magnésio)		Rebarbação Eletrolítica (Alumínio)	Galvanoplastia (Alumínio)					
		Ácida	Alcalina		Desengraxe	Ativação Ácida	Ativação Alcalina	Zincato	Cromagem	Troca Iônica
Ácidos com Cromo Diluído	-	-	-	-	-	-	-	-	DPM, EPM	-
Ácidos com Cromo Concentrado	-	-	-	-	-	-	-	-	DSP, DLG LAE	-
Ácidos Concentrados	-	-	-	DSP, LAE	-	DSP	-	-	-	RTC
Alcalinos com Cianeto Diluído	-	-	-	-	-	-	-	DSP, EPM	-	-
Alcalinos com Cianeto Concentrado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	RTA
Alcalinos Concentrados	-	-	-	-	DSP	-	DSP	-	-	-
Ácidos e Alcalinos Diluídos	LAA	DSP, EPM	DSP, EPM	EPM	EPM	EPM	EPM	-	-	RCA



DPM desplaque peça manufaturada; *DSP* drenagem solução de processo; *DLG* drenagem lavagem de gases; *EPM* enxágue peça manufaturada; *LAA* lavagem areia de fundição; *LAE* limpeza eletrodo; *RCA* retrolavagem carvão ativado; *RTA* retrolavagem resina de troca aniônica; *RTC* retrolavagem resina de troca catiônica.

As águas residuárias de processo foram segregadas em sete correntes distintas e direcionadas para estação de tratamento de efluentes da indústria (ETE), onde foram acondicionadas separadamente em tanques de efluentes brutos com capacidade de armazenamento de 30 m³ cada. A segregação das correntes de efluentes brutos considerou características relacionadas ao teor ácido ou alcalino dos efluentes, bem como pela presença e concentração de cromo hexavalente (Cr [VI]) ou cianeto.

2.2. Tratamento dos efluentes

Os efluentes foram tratados na ETE da indústria (escala real) por mistura completa e em regime de batelada. As correntes de efluentes brutos foram transferidas por bombeamento dos tanques de armazenamento para o reator, onde foi promovida a mistura através de pás de agitação mecânicas. As montagens das bateladas e as operações de tratamento foram executadas com o objetivo de retratar os métodos de tratamento realizados durante a rotina operacional na ETE da indústria. Em consideração a este critério, as bateladas de tratamento foram montadas de acordo com as composições apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação e composição das bateladas de tratamento.

Batelada	Corrente de efluente bruto	CEB1	CEB2	CEB3
A	Ácidos com cromo diluído	33%	25%	25%
	Ácidos concentrados	33%	50%	25%
	Ácidos com cromo concentrado	33%	25%	50%
B	Ácidos com cromo diluído	50%	66%	33%
	Ácidos com cromo concentrado	50%	33%	66%
C	Alcalinos com cianeto diluído	50%	66%	33%
	Alcalinos com cianeto concentrado	50%	33%	66%
D	Ácidos e alcalinos diluídos	75%	85%	65%
	Alcalinos concentrados	25%	15%	35%

CEB Concentração de efluente bruto adicionada no reator para tratamento.

Ao total, quatro composições distintas de bateladas foram avaliadas (A, B, C e D). Para cada uma destas composições de batelada foram realizadas três variações da concentração de efluente bruto (CEB1, CEB2 e CEB3) adicionada ao reator para tratamento, tendo em vista que durante a rotina de operação da ETE ocorrem alterações das quantidades de despejos brutos que compõem a batelada, em função dos volumes disponíveis para os tratamentos.

O processo convencional físico-químico foi exercido através da sequência de operações de: redução do Cr [VI] ou oxidação do cianeto, precipitação dos metais, neutralização do pH, coagulação, floculação e decantação da fase sólida. A redução de Cr [VI] foi realizada apenas nos tratamentos das bateladas A e B. O Cr [VI] foi reduzido para Cr [III] através da adição de solução de sulfito de sódio [Na₂SO₃] em concentração de 10% (m.v⁻¹), até o estágio em que o potencial redox da reação foi reduzido para $E^0 \leq 250$ mV. O sulfito de sódio somente foi adicionado aos tratamentos quando o efluente da batelada apresentava pH ≤ 2 . Nos tratamentos de pH > 2 , solução de ácido clorídrico [HCl] 33% (v.v⁻¹) foi adicionada até ser atingido o pH desejado. A etapa de oxidação do cianeto foi realizada exclusivamente nos tratamentos da batelada C, através da inserção de solução de hipoclorito de sódio [NaClO] em concentração de 12% (v.v⁻¹), até o estágio em que o potencial redox da reação foi elevado para $E^0 \geq 300$ mV. Nos tratamentos em que a etapa de oxidação foi realizada, o pH do efluente foi inicialmente ajustado para pH < 6 , através da adição de solução de HCl em concentração de 33% (v.v⁻¹).



Logo após foi promovida a precipitação dos metais, mediante o ajuste do pH para valores próximos da neutralização, ou levemente alcalinos ($7 \leq \text{pH} \leq 8,5$). Nas bateladas de $\text{pH} < 7$ o parâmetro foi ajustado pela inserção de solução de cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 8% (p.v⁻¹), e/ou de solução de soda cáustica $[\text{NaOH}]$ 33% (p.v⁻¹). Entretanto, nas bateladas de efluentes com $\text{pH} > 8,5$, solução de ácido clorídrico 33% (v.v⁻¹) foi adicionada para promover a precipitação.

Após a precipitação dos metais e neutralização do pH, os tratamentos seguiram nos reatores pela dosagem de solução coagulante do produto comercial PAC (Matryx[®]/Polifloc 18) 10% (v.v⁻¹), composto por hidroxicloreto de alumínio $[\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}]$. A seguir foi promovida agitação suave do efluente durante um intervalo entre 10 e 20 minutos. Transcorrido o tempo de agitação, o pH do efluente foi verificado e reajustado para $7 \leq \text{pH} \leq 8,5$ quando constatada a sua alteração.

Logo após os efluentes foram transferidos para os decantadores, onde foram floculados através da adição de solução do floculante comercial (Matryx[®]/Superfloc A300) 0,1% (p.v⁻¹), composto por polieletrólitos aniônicos à base de poliácridamida.

Com a etapa de floculação concluída, a fase sólida suspensa do efluente foi decantada durante 30 minutos. Após o término do tempo de decantação, a fase líquida foi transferida para o tanque de efluente tratado e o lodo direcionado para o filtro-prensa, onde foi promovido o deságue do efluente e a compactação do lodo.

A quantidade de insumos adicionados aos tratamentos variou em função dos seus parâmetros de controle. Nas etapas de oxidação e redução, o potencial redox determinou as quantidades de $[\text{NaClO}]$ e de $[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ adicionados. A demanda por $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ para ajuste do pH definiu a quantidade de $[\text{HCl}]$, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e/ou $[\text{NaOH}]$, adicionados em cada batelada para tratamento.

Ensaio prévios em equipamento *Jar Test* foram executados para verificar o nível de sedimentação da fase sólida e clarificação da fase líquida, mediante a dosagem do coagulante e do floculante. Através dos resultados destes ensaios prévios foram definidas as concentrações de coagulante e floculante adicionados em cada tratamento.

2.3. Plano de amostragem

As amostras de efluentes foram coletadas após as etapas de neutralização do pH (Etapa N) e de coagulação-floculação (Etapa CF). As coletas foram promovidas nas quatro bateladas de tratamento avaliadas, mediante as três variações da CEB de cada batelada (Tabela 2). Os efluentes foram coletados em três períodos de produção definidos aleatoriamente (T1, T2 e T3), totalizando um conjunto de 72 amostras.

A caracterização física e química dos efluentes representa as amostras de efluentes tratados, coletadas na etapa final do tratamento físico-químico (Etapa CF). Esta caracterização foi composta pelos dados do histórico de monitoramento dos efluentes da indústria, correspondente a um intervalo de 19 meses de operação. Estes dados de parâmetros físicos e químicos foram utilizados para auxiliar na interpretação da ocorrência da toxicidade após os tratamentos.

2.4. Coleta e preservação de amostras

As amostras de efluentes foram encaminhadas para execução dos ensaios de toxicidade e das análises físicas e químicas imediatamente após a realização das coletas. As diretrizes estabelecidas na NBR 15469 (ABNT, 2007) foram seguidas para coleta e preservação das amostras utilizadas nos ensaios de toxicidade. Para a coleta e preservação das alíquotas de efluentes destinadas às análises físicas e químicas foram seguidas as diretrizes da NBR 9898 (ABNT, 1987).

2.5. Ensaios de toxicidade

Microcrustáceos da espécie *Daphnia magna* foram utilizados como organismo-teste em consideração a elevada representatividade das suas funções ecológicas, a boa uniformidade dos resultados, o reconhecimento e aceitabilidade do método de ensaio, os custos vantajosos de ensaio, bem como pela prática simplificada de cultivo e execução dos ensaios, (KNIE & LOPES, 2004; BARAL *et. al.*, 2006). Os ensaios de toxicidade aguda com *D. magna* foram realizados em laboratório



certificado NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005) e de acordo com as diretrizes estabelecidas na NBR 12713 (ABNT, 2009).

2.6. Análises físicas e químicas

Os parâmetros físicos e químicos atenderam as orientações descritas em APHA (2012). As análises físicas e químicas foram realizadas em laboratório com certificação NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005), exceto quanto aos parâmetros pH e condutividade, os quais foram analisados em equipamentos portáteis calibrados na própria ETE da indústria, logo após a coleta das amostras.

2.7. Estatística

A distribuição dos dados de imobilidade dos organismos nas diferentes soluções-teste ajustou-se ao método estatístico *Trimmed Spearman-Kärber*, o qual foi aplicado para o cálculo da CE50; 48h de todos os ensaios de toxicidade. A distribuição dos resultados analíticos foi representada pelos cálculos dos valores de média, mínimo e máximo dos conjuntos de dados obtidos. Para análise da variabilidade dos resultados analíticos foi aplicado o Coeficiente de Variação de Pearson (CV).

2.8. Critérios para caracterização dos efluentes

A magnitude dos indicadores de caracterização dos efluentes foi baseada nos seguintes critérios de classificação: Os níveis tóxicos atingidos pelos efluentes, a alteração da toxicidade devido à aplicação da etapa de coagulação-floculação, a variação da toxicidade em função da CEB avaliada, e a variação dos parâmetros físicos e químicos avaliados, conforme apresentado na Tabela 3.

Para caracterizar os níveis de variação da toxicidade em função da CEB foram considerados os limites de confiabilidade dos resultados. Os intervalos tóxicos de cada CEB foram definidos pelos valores máximos do limite de confiabilidade superior e pelos valores mínimos do limite de confiabilidade inferior.

Para caracterizar os níveis de alteração tóxica em função da etapa de coagulação-floculação os limites de confiabilidade dos resultados de CE50 também foram considerados. Neste sentido, a toxicidade foi classificada como inalterada nos tratamentos em que foram constatados pontos de intersecção nas concentrações tóxicas das amostras da Etapa N e da Etapa CF.

Tabela 3 – Critérios de caracterização tóxica e analítica dos efluentes.

Denominação	Critério avaliado	Classificação	Enquadramento
Nível da toxicidade	Concentração de efluente (%) em que a toxicidade aguda (CE50) foi manifestada.	Expressiva	$CE50 \leq 25\%$
		Substancial	$25\% < CE50 \leq 50\%$
		Moderada	$50\% < CE50 \leq 75\%$
		Reduzida	$CE50 > 75\%$
Variação da toxicidade em função da CEB	Variação da toxicidade ($\Delta CE50$) em comparação aos resultados da mesma CEB.	Expressiva	$\Delta CE50 \geq 60\%$
		Moderada	$30\% < \Delta CE50 < 60\%$
		Inexpressiva	$\Delta CE50 \leq 30\%$
Alteração da toxicidade após coagulação-floculação	Alteração da toxicidade (CE50), em comparação a etapa anterior de tratamento.	Elevação	$CE50 \text{ (Etapa N)} < CE50 \text{ (Etapa CF)}$
		Inalteração	$CE50 \text{ (Etapa N)} \cap CE50 \text{ (Etapa CF)}$
		Redução	$CE50 \text{ (Etapa N)} > CE50 \text{ (Etapa CF)}$
Variação dos parâmetros físicos e químicos	Coeficiente de variação (CV) do parâmetro analítico.	Expressiva	$CV \geq 0,80$
		Moderada	$0,80 > CV > 0,30$
		Inexpressiva	$CV \leq 0,30$

$\Delta CE50$ Variação da toxicidade; CEB Concentração de efluente bruto adicionada no reator para tratamento; CV Coeficiente de variação dos parâmetros físicos e químicos.

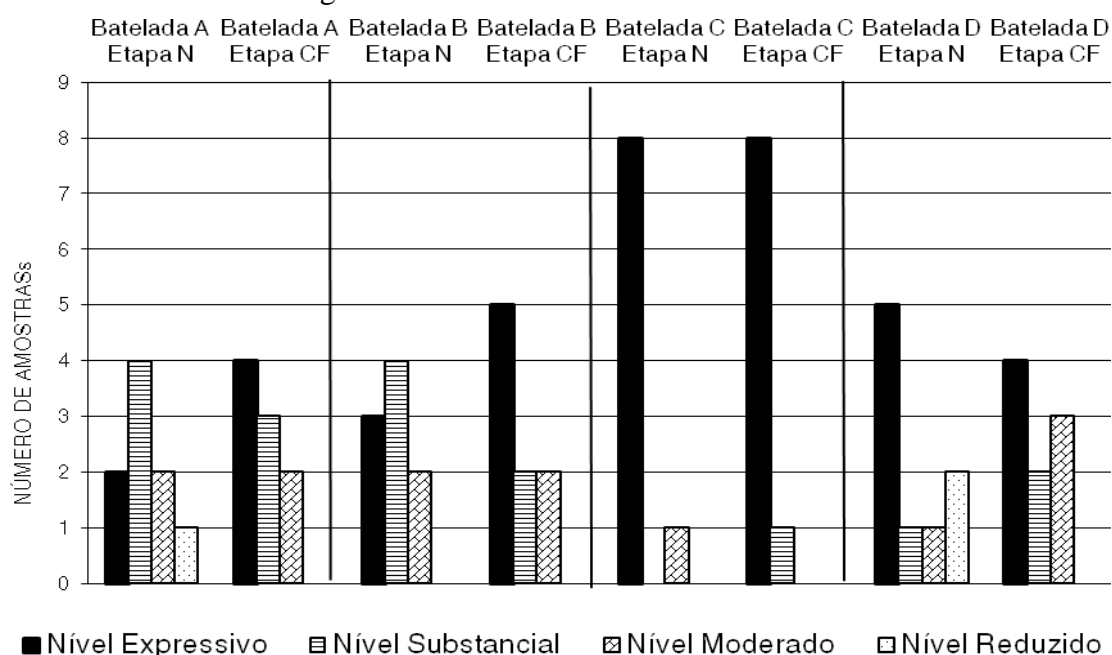
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Níveis de toxicidade

Na Figura 1 são apresentados os níveis de toxicidade aguda identificados após exposição de *D. magna* aos efluentes tratados da indústria.

De acordo com os dados da Figura 1 constata-se que após a etapa de neutralização (Etapa N) houve maior tendência da toxicidade manifestar-se em níveis expressivos ($CE50 \leq 25\%$) e substanciais ($25\% < CE50 \leq 50\%$), enquanto os efluentes coagulados-floculados (Etapa CF) ocasionaram toxicidade expressiva com maior frequência em todas as bateladas avaliadas.

Figura 1 – Níveis de toxicidade dos efluentes.



De acordo com os dados da Figura 1 constata-se que após a etapa de neutralização (Etapa N) houve maior tendência da toxicidade manifestar-se em níveis expressivos ($CE50 \leq 25\%$) e substanciais ($25\% < CE50 \leq 50\%$), enquanto os efluentes coagulados-floculados (Etapa CF) ocasionaram toxicidade expressiva com maior frequência em todas as bateladas avaliadas.

A maioria das amostras de efluentes neutralizados da batelada A caracterizou-se por exercer toxicidade substancial, enquanto os efluentes coagulados-floculados apresentaram predominantemente toxicidade expressiva. Apenas uma amostra neutralizada da Batelada A apresentou reduzida toxicidade.

De forma semelhante, níveis de toxicidade substanciais foram predominantes entre as amostras neutralizadas da Batelada B e expressivos às amostras coaguladas-floculadas. Nenhum efluente da Batelada B e da Batelada C propiciou níveis reduzidos de toxicidade.

Os efluentes da Batelada C caracterizaram-se por apresentar toxicidade elevada e constante, visto que ambas as etapas de tratamento (N e CF) acarretaram maior proporção de amostras com níveis expressivos de toxicidade. Considerando todas as amostras avaliadas, os resultados de maior toxicidade foram observados em efluentes de um tratamento da Batelada C, tanto para o conjunto amostral da Etapa N ($CE50 = 0,48\%$) como para Etapa CF ($CE50 = 0,81\%$).

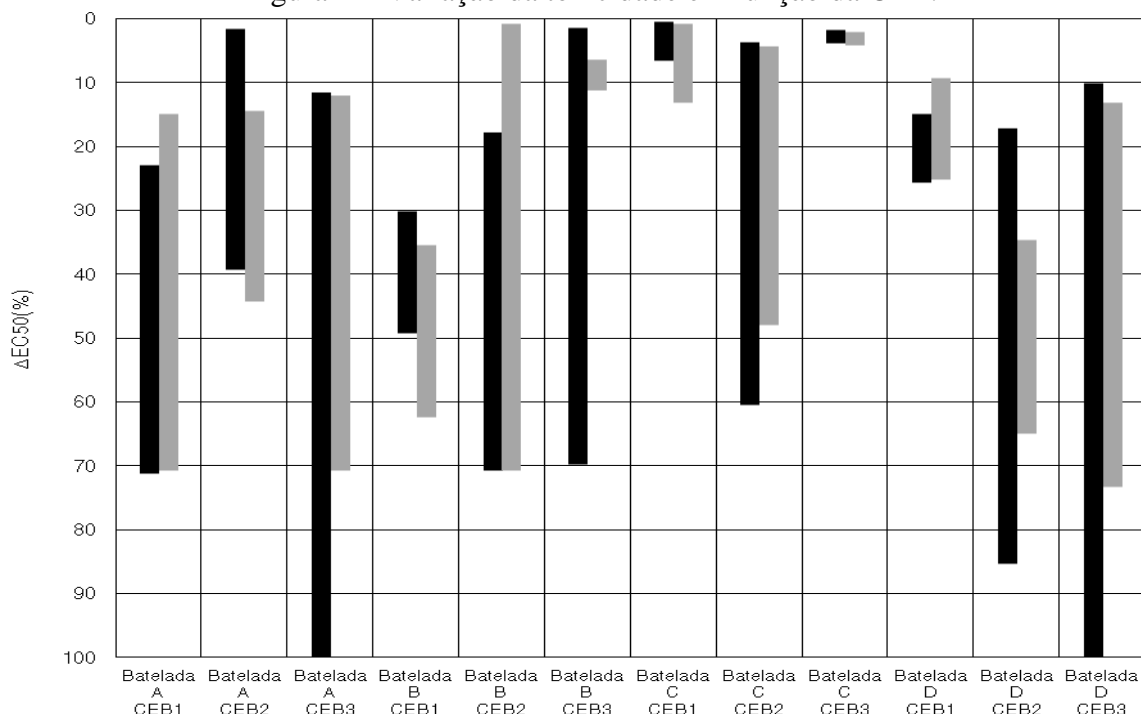
A batelada D também caracterizou-se pela incidência de efluentes expressivamente tóxicos em ambas as etapas de tratamento avaliadas. Por outro lado, a maior parcela de efluentes com reduzida toxicidade foi verificada na batelada D, embora esta parcela tenha sido menor que a incidência de efluentes expressivamente tóxicos.

Este predomínio de efluentes com níveis de toxicidade expressiva para microcrustáceos também foi observado por outros autores em avaliações de efluentes tratados, gerados em processos de galvanoplastia. Através de ensaios com correntes de efluentes de indústrias galvânicas, Choi & Meier (2001) identificaram toxicidade aguda (*D. magna*, 48h) expressiva ($0,010\% \leq CE50 \leq 8,70\%$) na metade das amostras avaliadas. Knie & Lopes (2004) reportaram toxicidade expressiva para *D. magna* (48h) em todas as amostras avaliadas de efluentes galvânicos. Este cenário sugere às indústrias do setor metal-mecânico a importância de aplicar processos complementares ao tratamento convencional físico-químico, como forma de obter melhor desempenho na redução da toxicidade dos seus efluentes tratados.

3.2. Variação da toxicidade em função da CEB

Na Figura 2 são apresentados os níveis de variação da toxicidade ($\Delta CE50$) nas diferentes CEBs avaliadas, considerando os três períodos de produção previamente definidos.

Figura 2 – Variação da toxicidade em função da CEB.



Ao analisar a variação da toxicidade de amostras da Etapa N, coletadas em concentrações de efluentes brutos (CEB) idênticas, constata-se uma distribuição equilibrada entre os eventos de variação expressiva, moderada e inexpressiva (quatro eventos cada). Nesta etapa de tratamento a toxicidade apresentou os menores níveis de variabilidade na CEB1 ($\Delta CE50 = 6,10\%$) e CEB3 ($\Delta CE50 = 2,17\%$), ambas da Batelada C. Eventos de inexpressiva variação tóxica também foram observados na Batelada B (CEB1) e Batelada D (CEB1). Em contrapartida, as variações tóxicas mais expressivas das amostras de efluentes neutralizados foram observadas na CEB3 da Batelada A ($\Delta CE50 = 88,49\%$) e na CEB3 da Batelada D ($\Delta CE50 = 89,98\%$).

Variações inexpressivas da toxicidade se mostraram frequentes nas CEBs das amostras de efluentes coagulados-floculados (Etapa CF), ocorrendo em seis entre as doze CEBs avaliadas. Por outro lado, em alguns tratamentos a toxicidade variou expressivamente, como exemplo na CEB2 da Batelada B ($\Delta CE50 = 69,93\%$) e na CEB3 da Batelada D ($\Delta CE50 = 60,16\%$). As CEBs com inexpressiva variação tóxica distribuíram-se principalmente entre efluentes com níveis de toxicidade expressiva ou substancial, o que indica maior precisão dos resultados de CE50 nas composições de efluentes que apresentaram elevada toxicidade.

Em estudo que avaliou fontes de variação da toxicidade de efluentes (WET), Warren-Hicks *et al.* (2000) atribuem um Δ CE50 de até 25,6% ao erro aleatório ocasionado por fatores de incerteza não identificados entre os ensaios. No entanto, os dados do presente estudo indicam valores de variação que superam os percentuais aceitáveis como erros aleatórios. Estes valores são representados por uma razoável parcela de conjuntos amostrais que apresentaram níveis de variabilidade tóxica moderada e expressiva.

As variações entre os períodos de produção nos quais as amostras foram geradas, bem como a diferença entre as concentrações residuais dos insumos nos efluentes tratados, possivelmente contribuíram para expressiva variabilidade da toxicidade destes efluentes.

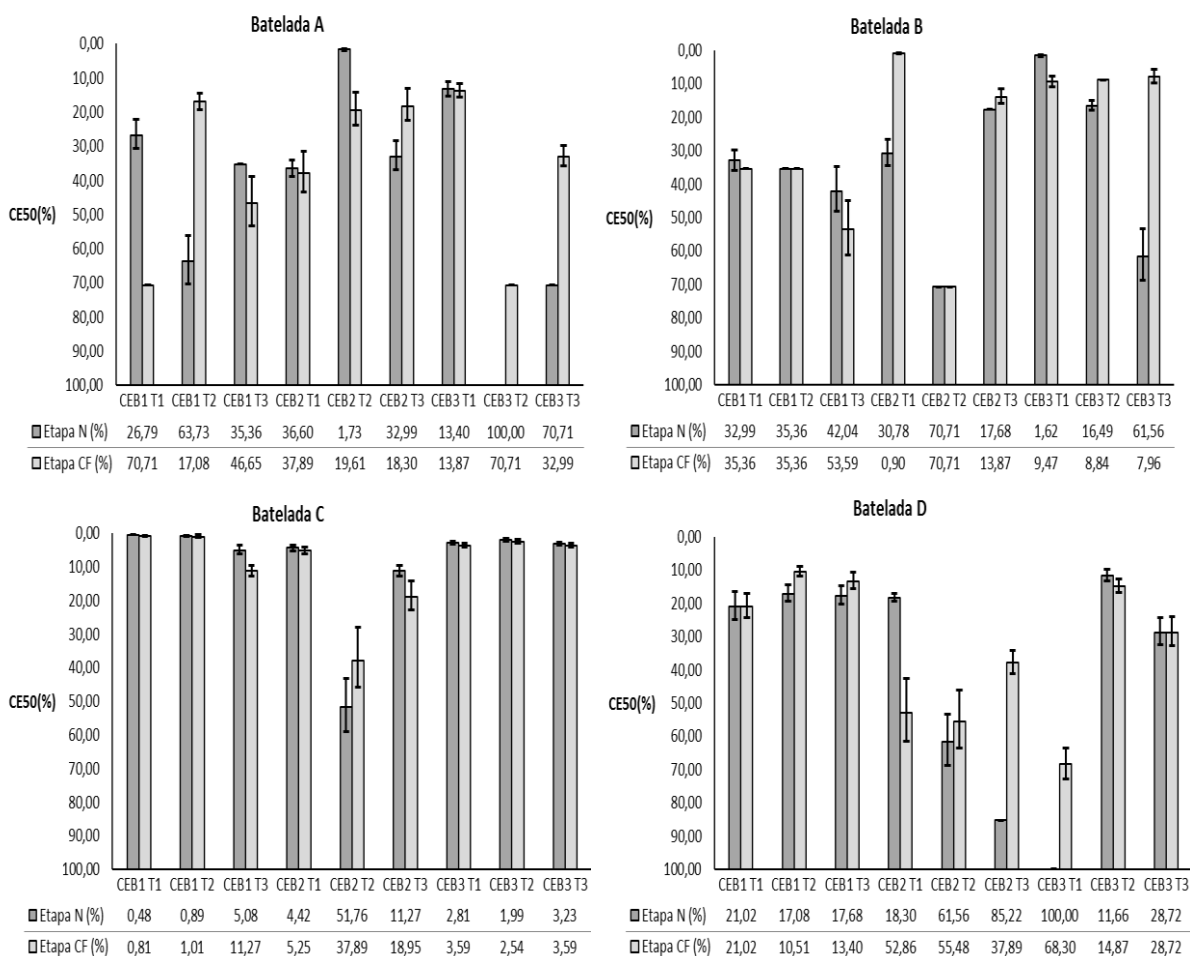
3.3. Alteração da toxicidade após coagulação-floculação

Através da Figura 3 é possível observar as alterações da toxicidade após a adição do coagulante e do floculante para os tratamentos.

A avaliação dos resultados, em função da etapa de tratamento, permite constatar que nenhuma amostra tratada por processo de coagulação-floculação propiciou níveis tóxicos reduzidos. Por outro lado, três amostras neutralizadas apresentaram nível de toxicidade reduzida.

Entre os nove tratamentos realizados na Batelada A, quatro ocasionaram redução da toxicidade, três a sua elevação e em dois tratamentos a toxicidade não foi alterada. No tratamento CEB1T1 da Batelada A foi observada a redução mais elevada da toxicidade ($+\Delta$ CE50 = 43,92%) após tratamento por coagulação-floculação. Cabe destacar que houve elevação da toxicidade aguda no tratamento CEB1T2 ($-\Delta$ CE50 = 46,65%).

Figura 3 – Alteração da toxicidade após coagulação-floculação



Nota: As barras representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados.



Na Batelada B, após a adição do coagulante e do floculante apenas um tratamento acarretou redução da toxicidade (CEBT1), ocorrendo elevação em quatro tratamentos e inalteração nesta mesma proporção. Entre os tratamentos da Batelada B que ocasionaram aumento da toxicidade, o efeito agregado foi maior na CEB3T3 ($-\Delta CE50 = 53,60\%$).

Os resultados de alteração da toxicidade da Batelada C não indicaram elevação em nenhum dos tratamentos realizados por coagulação-floculação. No único tratamento que levou a elevação da toxicidade (CEB2T2) após a Etapa CF, esta alteração não excedeu os limites de confiabilidade dos resultados de CE50. Portanto, o efeito da coagulação-floculação deste tratamento para toxicidade foi classificado como de “inalteração”. Além de CEB2T2, em outros cinco tratamentos não houve alteração da toxicidade pelo uso conjunto de coagulante e floculante. Por outro lado, a CE50 foi reduzida em três tratamentos.

Na Batelada D, três tratamentos repercutiram em elevação da toxicidade após a dosagem de policloreto de alumínio e de polímero aniônico e apenas um em redução. Os outros cinco tratamentos não ocasionaram alterações da CE50. Entre os tratamentos que alteraram a toxicidade de forma expressiva após a etapa de coagulação-floculação, destaca-se a elevação observada em CEB2T3 ($-\Delta CE50 = 47,33\%$) e a redução em CEB2T1 ($+\Delta CE50 = 34,56\%$).

Diferentes quantidades de policloreto de alumínio e de polímero aniônico foram adicionadas aos tratamentos, em função das variações nos resultados de decantação do lodo formado e de clarificação do efluente, observados visualmente após os ensaios prévios com *Jar test*. Diversos sistemas de tratamento convencional físico-químico definem as quantidades de coagulante e floculante a serem adicionados nos reatores com base em observações empíricas, fundamentadas no nível de clarificação obtida para o efluente. Esta abordagem simplificada pode manter os efluentes vulneráveis a inserção de concentrações excedentes de coagulante e floculante durante os tratamentos, os quais podem repercutir em um efeito tóxico agregado.

Através de avaliação aplicada para coagulante à base de alumínio e floculante composto por polímero aniônico, Guida *et al.* (2004) constatou que a toxicidade destes insumos para *D. magna* está relacionada à dose de exposição. Harford *et al.* (2011) identificou efeito tóxico crônico para microcrustáceos em virtude da exposição à floculante aniônico de poliácridamida. De modo semelhante, Lopus *et al.* (2009) verificou aumento da toxicidade crônica para *Ceriodaphnia dubia* após exposição a coagulantes compostos por alumínio. Com o objetivo de evitar a ocorrência de toxicidade agregada durante os tratamentos, se observa a necessidade de um controle da quantidade de coagulantes e floculantes adicionados aos tratamentos. As concentrações residuais destes insumos podem ser estimadas, por exemplo, através do controle da concentração de alumínio ou ferro, dependendo do coagulante utilizado, bem como por análises de carbono orgânico total (COT) nos casos de uso de floculantes orgânicos (HARFORD *et al.* 2011).

Através dos resultados de ensaios com *D. magna* se observa que após a aplicação das etapas de coagulação e floculação, a toxicidade aguda foi reduzida em 22,2% dos tratamentos e elevada em 30,6%. Através da classificação estabelecida, o uso do coagulante e do floculante não alterou a toxicidade em 47,2% dos tratamentos, indicando que esta etapa de tratamento (coagulação-floculação) não propiciou resultados satisfatórios para redução da toxicidade. Neste contexto, recomenda-se avaliar a redução da toxicidade mediante o uso de coagulantes e floculantes alternativos para os tratamentos de efluentes, assim como o controle e monitoramento das quantidades de insumos utilizados.

3.4. Caracterização dos parâmetros físicos e químicos

A Tabela 4 apresenta os resultados dos parâmetros físicos e químicos avaliados nos efluentes finais do processo convencional de tratamento, ou seja, após a etapa de coagulação-floculação, bem como os limites de emissão destes parâmetros, definidos em requisitos legais aplicáveis em âmbito nacional (CONAMA 430, 2011) e estadual (CONSEMA 128, 2006). Os efluentes apresentaram pH médio próximo a faixa de neutralidade (7,36), de forma adequada a obter baixos níveis de solubilidade dos metais existentes. Uma variação inexpressiva do pH foi identificada ($CV = 0,098$), indicando que a distribuição dos dados foi bem representada pelo resultado de média.

REALIZAÇÃO

CORREALIZAÇÃO

INFORMAÇÕES

Expressivas concentrações de sais dissolvidos foram identificadas nos efluentes tratados, representadas inclusive pelos valores de mínimo da condutividade ($17,70 \text{ mS.cm}^{-1}$) e SDT ($13,80 \text{ g.L}^{-1}$). Uma variação inexpressiva de ambos os parâmetros foi observada. O efeito tóxico exercido na população de microcrustáceos possivelmente foi influenciado pela elevada concentração de sais dissolvidos, considerando a desfavorável pressão osmótica exercida (Anderson, 1946). De acordo com a USEPA (1992), concentrações de sais dissolvidos acima de 3 mS.cm^{-1} podem contribuir para toxicidade aguda em microcrustáceos. Para ensaios de toxicidade crônica, apenas 1 mS.cm^{-1} de condutividade já poderá repercutir em concentração de efeito observado (CEO) para microcrustáceos (USEPA, 1992).

Tabela 4 – Parâmetros físicos e químicos dos efluentes coagulados-floculados.

Parâmetro analítico	Limite de Detecção	Mínimo.	Média.	Máximo.	CV	Conama 430/11	Consema 128/06
pH	0,01	5,59	7,36	8,88	0,09	5–9	6–9
Cond. mS.cm^{-1}	0,01	17,70	31,42	42,00	0,25	NE	NE
SDT g.L^{-1}	0,001	13,80	27,19	36,69	0,30	NE	NE
Cloretos g.L^{-1}	0,0015	2,02	4,44	7,90	0,49	NE	NE
Nitratos g.L^{-1}	0,0002	0,0007	0,19	0,35	0,56	NE	NE
Sulfatos g.L^{-1}	0,002	0,23	0,91	1,71	0,53	NE	NE
CN mg.L^{-1}	0,025	0,025	0,025	0,025	0,00	1,0	0,2
Al mg.L^{-1}	0,100	0,207	2,827	11,190	0,60	NE	10,0
Cu mg.L^{-1}	0,002	0,002	1,206	17,290	2,01	1,0	0,5
Cr mg.L^{-1}	0,015	0,015	0,111	1,169	1,98	1,0	0,5
Cr [VI] mg.L^{-1}	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,00	0,1	0,1
Ni mg.L^{-1}	0,008	0,008	0,911	9,515	2,52	2,0	1,0
Zn mg.L^{-1}	0,100	0,100	0,273	3,840	1,58	5,0	2,0

CV coeficiente de variação; Cond. Condutividade; SDT sólidos dissolvidos totais; NE não exigido;

De acordo com estudo de Gartiser *et al.* (2010), que avaliou efluentes oriundos de processos de galvanoplastia, os níveis de toxicidade mais elevados para *D. magna* foram identificados justamente nas amostras que apresentaram elevada condutividade ($> 24 \text{ mS.cm}^{-1}$). Nestas amostras, os ensaios de toxicidade aguda para microcrustáceos indicaram FT entre 16 e 128, correspondendo aos níveis de toxicidade expressiva, conforme classificação utilizada neste artigo ($\text{CE}_{50} \leq 25\%$). Apenas efluentes com condutividade inferior a 11 mS.cm^{-1} possibilitaram $\text{FT} \leq 1$ para microcrustáceos (GARTISER *et al.*, 2010).

No presente estudo, os lotes de microcrustáceos utilizados para os ensaios de toxicidade foram previamente submetidos a ensaios de sensibilidade, através da exposição dos organismos-teste ao sal de cloreto de sódio, considerado de baixa toxicidade, em comparação aos sais metálicos potencialmente existentes nos efluentes. Estes ensaios de sensibilidade indicaram CE_{50} de $5,48 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de sódio, situada entre os limites de $5,20$ – $6,48 \text{ g.L}^{-1}$, sugerindo que a concentração de SDT mínimo dos efluentes ($13,80 \text{ g.L}^{-1}$) é maior do que duas vezes a concentração tóxica deste sal de referência. Diante deste cenário, constata-se a necessidade de reduzir a concentração de sais dos efluentes, independente de sua composição química, para que seja possível obter redução dos níveis de toxicidade. Aplicações de processos avançados de tratamento por osmose reversa, eletrodialise, troca iônica e destilação apresentam-se como alternativas para reduzir a concentração de SDT (METCALF & EDDY, 2003).

A presença de constituintes inorgânicos não metálicos nos efluentes foi principalmente caracterizada pela elevada concentração média de cloretos ($4,44 \text{ g.L}^{-1}$) e em menores proporções pelas concentrações médias de sulfatos ($0,91 \text{ g.L}^{-1}$) e nitratos ($0,19 \text{ g.L}^{-1}$). O CV destes parâmetros situou-se em níveis de variação moderada. Todas as amostras de efluente indicaram remoção completa de cianeto ($< 0,025 \text{ mg.L}^{-1}$), considerando o limite de detecção do método analítico aplicado, sugerindo que tenha ocorrido uma eficaz reação de oxidação do cianeto pelo uso de hipoclorito de sódio.

Assim como foi constatado para o parâmetro cianeto, as análises de cromo [VI] também atestaram a sua remoção completa ($< 0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$) em todos os tratamentos avaliados, indicando que o uso de sulfato de sódio possibilitou uma adequada redução do cromo para o seu estado trivalente



[III]. No que se refere a distribuição dos resultados das concentrações de constituintes metálicos dos efluentes, observou-se uma variação moderada apenas para o parâmetro alumínio, sendo classificada como expressiva para os metais cobre, cromo, níquel e zinco.

A concentração tóxica efetivamente exercida por um constituinte metálico presente em um efluente pode ser distinta da concentração tóxica observada através de um ensaio de referência com este mesmo constituinte metálico dissolvido em água reconstituída. Esta variação da toxicidade pode ser motivada por interações sinérgicas entre os constituintes químicos do efluente, bem como por suas características, a citar: pH, dureza, alcalinidade, oxigênio dissolvido, carbono orgânico, entre outras. Embora não seja possível prever a exata concentração tóxica de constituintes metálicos em efluentes baseado na avaliação das concentrações tóxicas observadas em ensaios de referência, esta abordagem fornece indícios dos potenciais agentes químicos que estão contribuindo para toxicidade e dos níveis de melhoria requeridos aos sistemas de tratamento.

Diversas referências de ensaios de toxicidade têm reportado a ocorrência de efeito agudo para microcrustáceos devido à exposição a sais e íons metálicos dissociados de alumínio, cobre, cromo, níquel e zinco, mesmo em baixas concentrações. Em ensaio estático de 48 horas de duração para *C. dubia*, Mc Cauley *et al.*, (1986) constatou efeito agudo (CE50) exercido por cloreto de alumínio na concentração de 1,50 mg.L⁻¹. Para outro ensaio, em condições similares, Griffitt *et al.*, (2008) identificou uma CE50 em 3,60 mg.L⁻¹ de cloreto de alumínio para *Daphnia pulex*. Neste contexto, verificam-se concentrações máxima (11,190 mg.L⁻¹) e média (2,827 mg.L⁻¹) de alumínio em níveis de alerta quanto a sua potencial contribuição à toxicidade observada.

Ensaio de toxicidade aguda, realizados em sistemas estáticos de 48 horas de duração, indicam alta potencialidade tóxica devido à exposição de microcrustáceos a sais e íons dissociados de cobre. Nestas condições de ensaio foram constatadas concentrações de imobilidade (CE50) em apenas 0,009 mg.L⁻¹ de cloreto de cobre para *D. pulex* (GRIFFITT *et al.*, 2008), em 0,042 mg.L⁻¹ de sulfato de cobre para *D. magna* (BARATA *et al.*, 2006). Portanto, a concentração máxima (17,290 mg.L⁻¹) e média (1,206 mg.L⁻¹) de cobre superou substancialmente as concentrações tóxicas de referência para microcrustáceos, indicando uma possível contribuição deste metal à toxicidade dos efluentes.

No que se refere à toxicidade vinculada a sais de cromo [III] para microcrustáceos, através de ensaios estáticos, Melnikov & De Freitas (2011) obtiveram CE50 (48h) em 3,240 mg.L⁻¹ de cloreto de cromo para *Daphnia similis*. Em uma menor concentração de cromo [III], Mount & Norberg (1984) mediram a CE50 (48h) de 0,048 mg.L⁻¹ para o íon dissociado de cromo, exercida sobre *D. magna*. Em consideração a estes resultados, verifica-se que os tratamentos propiciaram efluentes em concentração máxima de cromo (1,169 mg.L⁻¹) abaixo das referências tóxicas obtidas para os sais deste metal. Entretanto, a CE50 referida para o íon dissociado de cromo sugere sua potencial contribuição para o efeito tóxico observado, considerando a concentração média de cromo (0,111 mg.L⁻¹) nos efluentes.

Dados de referência também sugerem a ocorrência de efeito tóxico agudo para microcrustáceos, devido à exposição a concentrações residuais de sais de níquel, visto que Call *et al.* (1983) identificou CE50 (48h) em 0,915 mg.L⁻¹ de nitrato de níquel para *D. magna* e Keithly *et al.* (2004) em 0,148 mg.L⁻¹ de cloreto de níquel para *C. dubia*, ambos obtidos após exposição estática. Neste contexto, considerando os resultados de máximo (9,515 mg.L⁻¹) e de média do parâmetro níquel (0,911 mg.L⁻¹) é possível identificar potencialidade tóxica dos efluentes para microcrustáceos, devido aos níveis de concentração de níquel existentes.

A toxicidade do cloreto de zinco foi reportada por Oda *et al.* (2006) na CE50 (48h) de 0,160 mg.L⁻¹, após ensaio com *D. magna* em sistema estático. Utilizando *C. dubia* como organismo-teste, Lee *et al.* (1997) obteve CE50 (48h) em 0,081 mg.L⁻¹ de sulfato de zinco. Estes valores de referência tóxica dos sais de zinco também superaram as concentrações máxima (3,840 mg.L⁻¹), média (0,273 mg.L⁻¹) e mínima (0,100 mg.L⁻¹) de zinco nos efluentes.

Ao comparar as citações de referência tóxica reportadas para microcrustáceos com os limites de emissão estabelecidos por requisitos legais, constata-se que estes limites de emissão excedem a maioria das concentrações de referência tóxica. Portanto, constata-se que o atendimento aos padrões analíticos de emissão de efluentes em corpos hídricos não garante a ausência de toxicidade nestes desfechos.



4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O processo convencional físico-químico tem sido amplamente aplicado para o tratamento de efluentes de indústrias do setor metal-mecânico, considerando os elevados índices de remoção de poluentes propiciados por este processo. No entanto, ao considerar uma abordagem ecotoxicológica para avaliar o seu desempenho, observamos a ineficácia deste processo convencional de tratamento, quando aplicado isoladamente, para remoção da toxicidade dos efluentes.

Níveis de toxicidade expressiva foram identificados na maior parcela de amostras, e reduzida toxicidade na menor proporção de amostras. A baixa incidência de efluentes com reduzida toxicidade indica a necessidade de implementação de melhorias ao sistema de tratamento para remoção da toxicidade.

A avaliação dos efluentes em CEBs similares sugere a ocorrência de uma toxicidade expressiva, porém variável. Diante desta constatação, cabe alertar quanto ao risco associado a conclusões precipitadas, baseadas em ensaios de toxicidade pontuais e isolados que não representam as oscilações da toxicidade ao longo dos períodos de produção e tratamento dos efluentes.

A maior parcela dos tratamentos (47,2%) por coagulação-floculação, não contribuiu para reduzir a toxicidade dos efluentes e um menor percentual possibilitou sua redução (22,2%). Portanto, recomenda-se a avaliação de insumos alternativos para o tratamento dos efluentes, bem como o controle das dosagens de coagulantes e floculantes, considerando o potencial efeito tóxico agregado por estes insumos.

Elevadas concentrações de sais dissolvidos nos efluentes possivelmente contribuíram para toxicidade observada. Concentrações de sais e íons dissociados de alumínio, cobre, cromo, níquel e zinco apresentam-se como prováveis constituintes metálicos que estão agregando efeito tóxico aos efluentes. Neste contexto, recomenda-se a aplicação de processos avançados complementares ao tratamento convencional, de modo a possibilitar uma remoção expressiva da concentração de sais dissolvidos e a consequente redução da toxicidade dos efluentes. Processos avançados de tratamento por osmose reversa, eletrodialise, troca iônica (resina catiônica e aniônica) e destilação apresentam-se como alternativas de tratamentos avançados a serem avaliadas.

5. REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898, Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento**. São Paulo, 1987. 22 p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. São Paulo, 2005. 31 p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15469, Ecotoxicologia aquática – preservação e preparo de amostras**. São Paulo, 2007. 7 p.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713, Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea)**. São Paulo, 2009. 23 p.

ANDERSON, B.G. The toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use of *Daphnia magna*. **Sewage Works Journal**, v. 18, n. 1, p. 82-87, 1946.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington, 2012, 1496 p.

ARENZON, A.; NETO, T.J.P.; GERBER, W. 2011, **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais**. 1 ed. Porto Alegre: Federação das Indústrias do Rio Grande do Sul – FIERGS, 2011. 39 p.



BARAL, A.; ENGELKEN, R.; STEPHENS, W.; FARRIS, J; HANNIGAN, R. Evaluation of Aquatic Toxicities of Chromium and Chromium-Containing Effluents in Reference to Chromium Electroplating Industries. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 50, n. 4, p. 496-502, 2006.

BARATA, C.; BAIRD, D.J.; NOGUEIRA, A.J.A.; SOARES, A.M.V.M.; RIVA, M.C. Toxicity of Binary Mixtures of Metals and Pyrethroid Insecticides to *Daphnia magna* Straus. Implications for Multi-Substance Risks Assessment. **Aquatic Toxicology**, v. 78, n. 1, p. 1-14, 2006.

BURATINI, S. V. & BRANDELLI, A. Bioacumulação In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (org.). **Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações**. São Carlos: Editora Rima, 2008, p. 55-88.

CALL, D.J.; BROOKE, L.T.; AHMAD, N.; RICHTER, J.E. **Toxicity and Metabolism Studies with EPA (Environmental Protection Agency) Priority Pollutants and Related Chemicals in Freshwater Organisms**. Duluth, EPA 600/3-83-095: United States Environmental Protection Agency – USEPA, 1983. 120 p.

CHOI, K.; MEIER, P.G. Toxicity Evaluation of Metal Plating Wastewater Employing the Microtox[®] Assay: A Comparison with Cladocerans and Fish. **Environmental Toxicology**, v. 16, n.2, p. 136-141, 2001.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n.º 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA**. Brasília, 2011. 9 p.

CONSEMA – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n.º 128. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2006. 9 p.

CONSEMA – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n.º 129. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, 2006. 8 p.

GARTISER, S.; HAFNER, C.; HERCHER, C.; KRONENBERGER-SCHÄFER, K.; PASCHKE, A. Whole effluent assessment of industrial wastewater for determination of BAT compliance. Part 2: metal surface treatment industry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 5, p. 1149-1157, 2010.

GRIFFITT, R.J.; LUO, J.; GAO, J.; BONZONGO, J.C.; BARBER, D.S. Effects of Particle Composition and Species on Toxicity of Metallic Nanomaterials in Aquatic Organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 9, p. 1972-1978, 2008.

GUIDA, M.; MATTEI, M.; MELLUSO, G.; PAGANO, G.; MERIÇ, S. *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum* in evaluating the toxicity of alum and polymer used in coagulation-flocculation. **Fresenius. Environmental Bulletin**, v. 13, n. 11b, p. 1244-1247, 2004.

HARFORD, A.J.; HOGAN, A.C.; JONES, D.R.; VAN DAM, R.A. Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. **Water Research**, v. 45, n. 39, p. 6393-6402, 2011.

KEITHLY, J.; BROOKER, J.A.; DEFOREST, D.K.; WU, B.K.; BRIX, K.V. Acute and Chronic Toxicity of Nickel to a Cladoceran (*Ceriodaphnia dubia*) and an Amphipod (*Hyalella azteca*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 3, 2004, p. 691-696.



KNIE, J.L.W.; LOPES, E.W.B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações.** Florianópolis: Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (FATMA) e Cooperação Técnica Alemã (GTZ), 2004. 288 p.

LANKFORD, P.W. Toxicity in Industrial Wastewater. In: LANKFORD, P.W.; ECKENFELDER W.W.J. (org.). **Toxicity Reduction in Industrial Effluents.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. p. 1-16.

LEE, S.I.; NA, E.J.; CHO, Y.O.; KOOPMAN, B.; BITTON, G. Short-Term Toxicity Test Based on the Algal Uptake by *Ceriodaphnia dubia*. **Water Environment Research**, v. 69, n. 7, p. 1207-1210, 1997.

LOPUS, S.E.; BACHAND, P.A.M.; HEYVAERT, A.C.; WERNER, I.; TEH, S.J.; REUTER, J.E. Potential toxicity concerns from chemical coagulation treatment of stormwater in the Tahoe basin, California, USA. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 7, p. 1933-1941, 2009.

MC CAULEY, D.J.; BROOKE, L.T.; CALL D.J.; LINDBERG, C.A. **Acute and Chronic Toxicity of Aluminum to *Ceriodaphnia dubia* at Various pH's.** Wisconsin, 15 p., 1986. Center for Lake Superior Environmental Studies – University of Wisconsin-Superior.

MELNIKOV, P.; DE FREITAS, T.C.M. Evaluation of Acute Chromium (III) Toxicity in Relation to *Daphnia similis*. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 3, n. 2, p. 127-130, 2011.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** Boston: McGraw-Hill, 2003. 1830 p.

MOUNT, D.I.; NORBERG T.J. A seven-day life cycle cladoceran test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 425-434, 1984.

ODA, S.; TATARAZAKO, N.; WATANABE, H.; MORITA, M.; IGUCHI, T. Genetic Differences in the Production of Male Neonates in *Daphnia magna* Exposed to Juvenile Hormone Analogs. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1477-1484, 2006.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Generalized methodology for conducting industrial toxicity reduction evaluations.** United States Federal Register, EPA/600/2-88/070, Cincinnati, 1989. 107 p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental Concerns of Polymers (Memorandum).** Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, 1991. 10 p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicity Identification Evaluations: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I.** Office of Research and Development, EPA/600/6-91-005F, Duluth, 1992. 59 p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Products and Machinery Point Source Category.** Office of Water (4303), EPA-821-B-00-005, Washington, 2000. 647 p.

WARREN-HICKS, W.J.; PARKHURST, B.R.; MOORE, D.R.J.; TEED, R.S.; BAIRD, R.B.; BERGER, R.; DENTON, D.L.; PLETL, J.J. Assessment of Whole Effluent Toxicity Test Variability: Partitioning Sources of Variability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 94-104, 2000.