

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto De Geociências E Ciências Exatas
Campus De Rio Claro

ALINE DIORIO DOS SANTOS

**ELABORAÇÃO DE MODELO CONCEITUAL DA DEGRADAÇÃO DE
POLIACRILAMIDAS (PAM) EM COMPOSTOS NITROGENADOS
APLICADO A ESTUDO DE CASO**

RIO CLARO – SP

2018

ALINE DIORIO DOS SANTOS

**ELABORAÇÃO DE MODELO CONCEITUAL DA DEGRADAÇÃO DE
POLIACRILAMIDAS (PAM) EM COMPOSTOS NITROGENADOS
APLICADO A ESTUDO DE CASO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Dr. Chang Hung Kiang

RIO CLARO – SP

2018

551.9 Santos, Aline Diorio dos
S237e Elaboração de modelo conceitual da degradação de
 poliacrilamidas (PAM) em compostos nitrogenados aplicado a
 estudo de caso / Aline Diorio dos Santos. - Rio Claro, 2018
 114 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Geociências e Ciências Exatas
 Orientador: Chang Hung Kiang

 1. Geoquímica. 2. LETA. 3. Poliacrilamida. 4. Compostos
 nitrogenados.. 5. Modelo conceitual. I. Título.

ALINE DIORIO DOS SANTOS

**ELABORAÇÃO DE MODELO CONCEITUAL DA DEGRADAÇÃO DE
POLIACRILAMIDAS (PAM) EM COMPOSTOS NITROGENADOS APLICADO A
ESTUDO DE CASO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora:

Dr. Chang Hung Kiang

(Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP)

Dra. Rosely Aparecida Liguori Imbernon

(Escola de Artes, Ciências e Humanidades – USP)

Dr. Elias Hideo Teramoto

(Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP)

Conceito: APROVADA

Rio Claro, SP, 23 de abril de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que em todos os momentos de dificuldade esteve comigo, me fortalecendo e me guiando.

A minha família e amigos, pelo incentivo e sobretudo paciência pelas constantes ausências, pois somente com muito amor para entendimento de semanas e semanas sem visitas. Obrigada Família!

Ao meu companheiro, pela paciência e pelo incentivo de não desistir, mesmo com todas as dificuldades.

A minha avó que não pude visitar com a frequência necessária no hospital, pois estava escrevendo esta dissertação, porém, tenho certeza que do plano espiritual ela tenha me auxiliado a chegar até aqui.

Aos meus eternos amigos Wagner, Gabriela e Marcos, pelos conselhos, ajuda, incentivo e principalmente por me ouvir. Acho que essa foi a parte difícil! rs

Ao meu amigo Leandro (você merece também um destaque especial...rs) por desde o primeiro contato ser um amigo tão especial, que sempre me incentivou e me deu uma palavra de apoio. Pelas várias discussões técnicas e aprendizado, pelas madrugadas fazendo trabalhos e pelas idas e vindas a Rio Claro, tornando nossas viagens menos cansativas e mais divertidas.

Aos professores Dr. Chang Hung Kiang, Dr. Elias Hideo Teramoto e Dra. Rosely Aparecida Liguori Imbernon, pela oportunidade, incentivo e conselhos valiosos.

Aos meus chefes Aline Carrazza, Marcelo Altafini, Alexandre Chiarini e Cristina Salvador pelo entendimento das ausências, apoio e incentivo. Não teria conseguido sem vocês!

Ao Ronaldo, pela ajuda com a elaboração das figuras.

A Cris e Rafaela (LEBAC) pela ajuda com as impressões e idas e vindas a Seção Técnica. Meninas, vocês me ajudaram muito!

E todas as inúmeras pessoas que participaram direta e indiretamente deste trabalho, que me mostraram que com força, paciência e resiliência é possível a concretização de um sonho.

Obrigada a todos!

RESUMO

Um dos materiais presentes nos lodos oriundos das estações de tratamento (LETAs) é o polímero denominado Poliacrilamida (PAM). Acredita-se que o mesmo seja inerte no solo, porém sua degradação pode estar associada a presença de compostos nitrogenados no solo, como amônio, nitratos e nitritos. Assim, é essencial avaliar a degradação de polímeros no sistema de tratamento de água que auxiliará na seleção e uso de produtos poliméricos no tratamento de água potável. Através da revisão bibliográfica apresentada neste trabalho, foi elaborado um Modelo Conceitual para a disposição de LETAs em aterro, com enfoque na degradação de poliacrilamidas e sua degradação em compostos nitrogenados, validando-o através de dados observados em estudo de caso. Conforme o Modelo Conceitual elaborado, pela via aeróbia, em que os processos de nitrificação podem ser observados, esperavam-se menores valores de pH (resultado da liberação de íons H^+), assim como ambiente oxidante para ocorrência do processo de nitrificação (meio aeróbio necessita de oxigênio disponível), enquanto na área fora da zona de nitrificação, esperava-se maior valores de pH, presença maior de OD e maiores valores de Eh, uma vez que o oxigênio não estará sendo consumido pelas bactérias nitrificantes, podendo ainda haver incremento de OD pela recarga do aquífero através das precipitações. Observa-se outra via de degradação anaeróbia, pela reação anamox, em que amônio é oxidado e nitrito reduzido, liberando gás nitrogênio, em ambiente redutor. Adicionalmente, podem ser observados o íon amônio e óxido de manganês e hidróxido de ferro (abundantes no solo) sendo oxidados a nitrogênio gasoso, consumindo íons H^+ no meio. A flutuação do nível de água no aquífero pode influenciar as concentrações observadas, através da recarga do aquífero, devido a precipitação e infiltração da água no solo, a espessura do aquífero livre pode se tornar maior, entrando em contato com camadas superficiais de PAM, ocorrendo maior lixiviação dos íons presentes nestas camadas e aumento das concentrações, havendo incremento de massa. Esse fenômeno pode ocorrer em conjunto com os processos biológicos citados, ocorrendo alternância da dissociação dos compostos nitrogenados por meio aeróbio e anaeróbio, conforme OD disponível no meio. Torna-se, portanto, indispensável a discussão sobre quais tipos de polieletrólitos podem ser utilizados no sistema de tratamento de água, pois conforme dados apresentados neste trabalho, a poliacrilamida presente no LETA pode degradar-se em amônio e por sua vez em nitrato por via aeróbia, contaminando o aquífero local, não se apresentando como resíduo inerte como preconizado pelo mercado e alguns autores.

Palavras-chave: LETA. Poliacrilamida. Compostos Nitrogenados. Modelo Conceitual

ABSTRACT

One of the materials present in the sludge originated from water treatment is the polymer polyacrylamide, which some people believe is inert in the soil however its degradation may be associated with nitrogenous compounds in the soil, such as ammonium, nitrates and nitrites. So, it is essential to evaluate the degradation of polymers in the water treatment system due to it will assist in the selection and use of polymer products in the water treatment. Through the bibliographic review presented, a Conceptual Model for the disposition of sludge from water treatment in soil was developed, with the focus on the degradation of polyacrylamides and their degradation in nitrogenous compounds, validating it through data observed in a case study. According to the Conceptual Model elaborated, considering the aerobic route, where the nitrification processes can be observed, were expected lower pH values and oxidizing environment, while in the area outside the nitrification zone were expected higher pH values, presence of dissolved oxygen and reduction environment, once oxygen will not be consumed by nitrifying bacteria and also oxygen could be increased by water from precipitation which recharges the aquifer. Another anaerobic degradation route is observed, considering the anamox reaction, where ammonia is oxidized and nitrite reduced, releasing nitrogen gas, in a reducing environment. In addition, ammonium ion plus manganese oxide plus iron hydroxide can be oxidized to a vapour nitrogen, consuming hydrogen ions. The water level fluctuation in the aquifer can influence the observed concentrations, through the recharge of the aquifer, due to precipitation and infiltration of the water in the soil, the thickness of the free aquifer can become larger, coming into contact with sludge, occurring higher lixiviation of the ions present in these layers and increasing of the concentrations and mass. This phenomenon can occur together with the biological processes, occurring alternation of dissociation of the nitrogen compounds by aerobic and anaerobic, according to dissolved oxygen available. Therefore, it is essential to discuss what types of polyelectrolytes can be used in the water treatment system, due to according to data presented, the polyacrylamide present in the sludge can degrade in ammonium and in turn in nitrate by aerobic process, contaminating the local aquifer, not presenting as inert residue as recommended by the market and some authors.

Keywords: Water sludge. Polyacrylamide. Nitrogen compounds. Conceptual Model

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Água. Fonte: SABESP, (2017)..... | 7 |
| Figura 2 – Situação dos lodos de ETAs nos EUA. Fonte: AWWA, (1995). | 9 |
| Figura 3 - Formação da poliacrilamida através do monômero acrilamida. Fonte: Caulfield et al. (2002) | 14 |
| Figura 4 - Esquema da polimerização da acrilamida, apresentando as etapas de Iniciação, Propagação e Terminação. Fonte: Caulfield et al. (2002)..... | 15 |
| Figura 5 - Amidase induzida biologicamente pela degradação de poliacrilamida. Fonte: Kay Shoemake et al. (1998) | 17 |
| Figura 6 - Hidrólise ácida da Poliacrilamida. Fonte: Thomas & Wang (1985). | 19 |
| Figura 7 - Hidrólise em via alcalina da Poliacrilamida. Fonte: Zurimendi .et al.(1984). | 20 |
| Figura 8 - Processos químicos do ciclo do nitrogênio. Fonte: Harms Ringdahl (2007). | 23 |
| Figura 9- Diagrama potencial Redox (pe-pH) dos compostos nitrogenados a 25°C. Fonte: Kehew (2000)..... | 24 |
| Figura 10 - Localização da ETA Taiacupeba. | 28 |
| Figura 11 - Mapa Geológico regional da área de estudo. Fonte: IPT (1981). | 31 |
| Figura 12- Índice de Qualidade da água bruta do Estado de São Paulo. Destaque em vermelho para o Sistema Alto Tietê. Fonte: CETESB (2015) | 33 |
| Figura 13- Carta Topográfica Fonte: EMPLASA (1995). | 34 |
| Figura 14 - Precipitação pluviométrica mensal (2014) em relação à média histórica (1879-2013). Fonte: CETESB (2015). | 35 |
| Figura 15- Dados de precipitação pluviométrica (mm) de 2013 a 2015 em relação à média histórica nos sistemas produtores de água da Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: Muchimbane (2016)..... | 36 |
| Figura 16- Distribuição espacial da qualidade das águas superficiais em relação aos períodos seco e chuvoso em 2014. Fonte: CETESB (2015). | 36 |
| Figura 17 - Localização da área de estudo Fonte: <i>Google maps</i> modificado (2016). | 38 |
| Figura 18- Localização dos poços de monitoramento. Detalhe em azul dos poços situados fora da área dos diques. Fonte: Muchimbane (2016). | 39 |
| Figura 19- Seção lito-estratigráfica apresentando presença de poliacrilamida no material presente no aterro (solo e resíduo) através dos espectros da análise de Infra-Vermelho (IVTF). | 41 |
| Figura 20- Mapa potenciométrico de abril de 2014. | 44 |
| Figura 21- Mapa potenciométrico de novembro de 2014. | 45 |
| Figura 22– Dados calibrados utilizados na modelagem - Amônio (abril/2014) | 54 |
| Figura 23– Dados calibrados utilizados na modelagem - Amônio (nov/2014) | 55 |
| Figura 24- Principais rotas de transformação de nitrogênio. Fonte: Saeed & Sun (2012). | 63 |
| Figura 25 - Esquema do microcosmo anaeróbico formado em ambiente aeróbico (Brady & Weil, 2002) | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 26- Principais rotas da decomposição da matéria orgânica na presença de diferentes aceptores de elétrons. Fonte: Lubberding (1995). | 66 |
| Figura 27- Processos de transformação em função do Potencial Redox Fonte: Eckenfelder & Grau (1992)..... | 67 |
| Figura 28– Variações do nível de água ao longo do tempo (Healy & Cook, 2002)..... | 68 |
| Figura 29- Modelo Conceitual elaborado para degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados em meio aquoso – via aeróbia | 73 |
| Figura 30- Modelo Conceitual elaborado para degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados em meio aquoso – via anaeróbia. | 74 |
| Figura 31– Diagrama boxplot para os dados de Condutividade Elétrica (CE). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro os poços de fora do dique..... | 76 |
| Figura 32 – Diagrama boxplot para os dados de pH. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro os poços de fora do dique. | 78 |
| Figura 33 – Diagrama boxplot para os dados de Temperatura. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique..... | 79 |
| Figura 34 – Diagrama boxplot para os dados de Sólidos Totais Dissolvidos (STD). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique. | 81 |
| Figura 35 – Diagrama boxplot para os dados de Salinidade. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique..... | 82 |
| Figura 36 – Seção lito-estratigráfica A-A´ e B-B´ | 83 |
| Figura 37 – Diagrama boxplot para os dados de Oxigênio Dissolvido (OD). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique... .. | 86 |
| Figura 38 – Diagrama boxplot para os dados de Potencial Redox (Eh). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique... .. | 87 |
| Figura 39 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014..... | 90 |
| Figura 40 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014 para os poços de dentro do dique..... | 91 |
| Figura 41 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014 para os poços de fora do dique..... | 92 |
| Figura 42 – Isoconcentrações de amônio referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014..... | 93 |
| Figura 43 – Isoconcentrações de nitrito referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014..... | 94 |
| Figura 44 – Isoconcentrações de nitrato referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014..... | 95 |
| Figura 45 – Diagrama <i>boxplot</i> apresentando a variação de nível de água nas campanhas de abril e novembro (2014). | 98 |

| | |
|---|-----|
| Figura 46 – Diagrama <i>boxplot</i> apresentando as concentrações de amônio dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014)..... | 99 |
| Figura 47 – Diagrama <i>boxplot</i> apresentando as concentrações de nitrito dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014)..... | 100 |
| Figura 48 – Diagrama <i>boxplot</i> apresentando as concentrações de nitrato dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014)..... | 101 |
| Figura 49 – Curva cinéticas de primeira ordem - Amônio (abril/2014) | 104 |
| Figura 50 – Curva cinéticas de primeira ordem - Amônio (nov/2014) | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Distribuição relativa aproximada entre as formas de amônia em função de valores usuais do pH e da temperatura | 24 |
| Tabela 2 – Dados de potenciometria da primeira e segunda campanha de amostragem (abril e novembro de 2014)..... | 43 |
| Tabela 3 – Resultados de Nitrato, Nitrito e Amônio em Água Subterrânea | 44 |
| Tabela 4 – Resultados físico-químicos estabilizados durante a amostragem por método de baixa vazão controlada das águas subterrâneas..... | 48 |
| Tabela 5 – Dados utilizados na modelagem por <i>Bioscreen</i> para o composto amônio (abril e novembro de 2014)..... | 54 |
| Tabela 6 – Aceptores de elétron típicos das reações de oxidação | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANAMOX - Oxidação Anaeróbia de Amônio
- AWWA - American Water Works Association
- CE - Condutividade Elétrica
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
- DRNA – Redução Dissimilatória de Nitrato para Amônio
- DOC – Carbono Orgânico Dissolvido
- Eh – Potencial Eletroquímico
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
- GPS – Global Position System
- IQA – Índices de Qualidade de Água
- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
- IVTF - Infravermelho com transformada de Fourier
- LETA – Lodo de Estação de Tratamento de Água
- LQ – Limite de Quantificação
- OD – Oxigênio Dissolvido
- PAM – Policrilamida
- pH - Potencial Hidrogeniônico
- MMA – Ministério do Meio Ambiente
- SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.
- SQI – Substância Química de Interesse
- STD - Sólidos Totais Dissolvidos
- T - Temperatura
- UGRHI – Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos
- USEPA – United States Environmental Protection Agency
- VI – Valor de Intervenção
- WHO – World Healthy Organization

SUMÁRIO

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. | OBJETIVOS PROPOSTOS | 4 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1. | Estações de Tratamento de Água (ETA) e Geração de Lodo | 5 |
| 3.1.1. | Disposição final de Lodos de Estações de Tratamento de Água (LETAs) . | 8 |
| 3.2. | Polieletrólitos utilizados no tratamento da água | 11 |
| 3.2.1. | Poliacrilamidas (PAM) | 12 |
| 3.2.2. | Polimerização das Acrilamidas | 14 |
| 3.2.3. | Degradação Biológica das poliacrilamidas | 16 |
| 3.2.4. | Degradação Química das poliacrilamidas | 18 |
| 3.2.5. | Degradação de compostos nitrogenados | 21 |
| 3.2.6. | Ciclo do Nitrogênio | 23 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 4.1. | Elaboração de Modelo Conceitual | 25 |
| 4.2. | Validação do Modelo Conceitual elaborado | 25 |
| 4.2.1. | Estudo de caso | 26 |
| 4.3. | Análise Estatística mediada pelo Diagrama de Caixa | 48 |
| 4.4. | Modelo computacional <i>Bioscreen</i> | 49 |
| 4.4.1. | Aplicação do modelo computacional <i>Bioscreen</i> | 51 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 56 |
| 5.1. | Modelo Conceitual da degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados..... | 56 |
| 5.1.1. | Degradação das poliacrilamidas (PAM) em íons amônio e compostos nitrogenados..... | 57 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.1.2. | Fatores ambientais influentes na nitrificação..... | 61 |
| 5.1.3. | Influência do nível de água do aquífero nas concentrações dos compostos nitrogenados..... | 68 |
| 5.1.4. | Aplicação dos conceitos teóricos na elaboração do Modelo Conceitual .. | 69 |
| 5.2. | Validação do Modelo Conceitual elaborado | 75 |
| 5.2.1. | Parâmetros geoquímicos..... | 75 |
| 5.2.2. | Degradação de compostos nitrogenados: Amônio, Nitrato e Nitrito | 88 |
| 5.2.3. | Influência do nível d'água nas concentrações dos compostos nitrogenados..... | 97 |
| 5.3. | Cinética de degradação em primeira ordem do íon amônio..... | 102 |
| 6. | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 105 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 107 |

1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos podem ser considerados a expressão mais visível e concreta dos riscos ambientais, ocupando importante papel na estrutura de saneamento de uma comunidade urbana e também no que diz respeito aos impactos relacionados à saúde pública e ao meio ambiente (solo, ar e água) quando não tratados adequadamente (MORITZ, 1995). Nesse contexto, um tipo de resíduo sólido que merece destaque são aqueles provenientes de serviços públicos de saneamento básico (das estações de tratamento de água, ETAs) que constituem o objeto de estudo deste trabalho.

Os sistemas de potabilização de água para abastecimento público, em sua maioria utilizam Estações de Tratamento de Água (ETA), que empregam o uso de coagulação química, utilizando para tanto sais de ferro, alumínio ou polímeros sintéticos para este fim (SLATTER, 1997).

Tais estações de tratamento geram resíduos, principalmente lodo nos decantadores e nos filtros, sendo denominados Lodos de Estação de Tratamento de Água (LETA), caracterizados por estruturas complexas, frequentemente apresentando características de fluídos não newtonianos e partículas mal selecionadas (SLATTER, 1997), apresentando difícil manejo e disposição.

O lodo de ETA é um resíduo composto de água e sólidos suspensos contidos na fonte, acrescidos dos produtos aplicados durante o processo de tratamento de água (RICHTER, 2001). Cordeiro (2001) compara a ETA com uma indústria, na qual uma matéria-prima (a água bruta), é trabalhada resultando em um produto final, a água tratada, gerando durante este processo de transformação um resíduo denominado de LETA.

Os LETAs (*'water treatment plant sludge'*) é mundialmente denominado a nível mundial de acordo com sua definição diferenciando do significado "lama" que é atribuído aos resíduos de decantação sem a utilização de floculantes (AWWA, 1990).

Atualmente, porém, o tratamento de água, apesar de se tratar de uma solução para a questão da potabilização de águas impróprias para consumo, vem trazendo um novo problema ao meio ambiente e à saúde pública, devido não somente à enorme quantidade de resíduos sólidos gerados que são intrínsecos ao processo,

mas também no que diz respeito à correta destinação e disposição final desse material, que pode vir a se tornar uma fonte de poluição, caso não haja gerenciamento e tratamento adequados.

Barbosa et al. (1999) afirmam que a disposição dos efluentes sem tratamento das ETA's, prejudica a biota aquática, comprometendo a qualidade da água e do sedimento dos corpos receptores, o que é preocupante tendo em vista o número de estações de tratamento de água e o fato da disposição dos efluentes ser geralmente em corpos d'água adjacentes.

A disposição dos lodos de ETAs da Sabesp tem sido estudada e, dentre as várias alternativas observadas, destacam-se: o aterro exclusivo ou com co-disposição com resíduos sólidos urbanos, fabricação de cerâmicas e lançamento em redes de esgotos, para posterior tratamento em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), sendo esta a solução mais econômica e viável para a SABESP (TEIXEIRA et al., 2002).

Nos países mais desenvolvidos, a principal alternativa de disposição de LETAs têm sido o aterro sanitário. Entretanto, devido aos elevados custos dessa disposição e área disponíveis para aterros que se tornam cada vez mais raras, tem levado pesquisadores e técnicos a buscar soluções mais econômicas para seu tratamento e disposição final.

Em geral, o destino final dos LETAs é realizado de modo inadequado, muitas vezes no entorno das estações, considerando-se somente fatores econômicos e não as possíveis relações de impacto deste material com o meio ambiente. Esta destinação é uma prática usual uma vez que, até o momento, não dispõe de uma tecnologia alternativa e economicamente viável de reaproveitamento deste resíduo.

Um dos materiais presentes nos lodos oriundos das estações de tratamento é o polímero denominado poliacrilamida, PAM (MUCHIMBANE, 2016; TORQUATO,2012), cuja função é estabilizar as estruturas do solo, aumentando sua capacidade de infiltração. Acredita-se que o mesmo seja inerte no solo, porém sua degradação pode estar associada a presença de compostos nitrogenados no solo (MINYOUNG et al., 2015), como amônio, nitratos e nitritos.

A legislação mundial de modo geral não considera as potenciais alterações dos resíduos de poliacrilamida nos sistemas de tratamento e distribuição de água. Além disso, não há diretrizes científicas para a seleção de produtos de polieletrólitos no tratamento de água, sendo frequentemente selecionados de forma empírica com

base em seu desempenho e custo de escala, e a possível degradação de polímeros durante o tratamento e a distribuição geralmente não são consideradas.

Assim, é essencial avaliar a degradação de polímeros no sistema de tratamento de água que auxiliará na seleção e uso de produtos poliméricos no tratamento de água potável.

Deste modo, o presente estudo visa elaborar um Modelo Conceitual para lodos dispostos em aterro, através de dados da literatura, visando elucidar os mecanismos atuantes na degradação de poliacrilamidas e sua consequente degradação em compostos nitrogenados, validando ou não este modelo através dos dados utilizados em um estudo de caso, a fim de se apresentar os mecanismos geoquímicos atuantes que podem influenciar ou não em sua degradação.

2. OBJETIVOS PROPOSTOS

Esta pesquisa tem por objetivo principal a avaliação de Modelo Conceitual para lodos dispostos em aterro, elaborado através de dados da literatura para a degradação de poliacrilamidas e sua consequente degradação em compostos nitrogenados.

Deste modo, espera-se como resultados secundários:

- avaliar a influência dos parâmetros geoquímicos (CE, pH, T, STD, salinidade, OD e Eh) nos compostos nitrogenados, correlacionando-os à área com e sem a presença dos LETAs;
- avaliar se é possível estabelecer ligação entre a poliacrilamida e os compostos nitrogenados (amônio, nitrato e nitrito) e a correlação de suas concentrações com o nível de água na área do estudo de caso, avaliando a influência do mesmo e a correlação destes dados com o Modelo Conceitual elaborado;
- apresentar a cinética da degradação de primeira ordem do íon amônio observada na área do estudo de caso, através do modelo computacional Bioscreen.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo aborda os principais temas que embasam o estudo, a saber: a questão da geração do lodo nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e sua disposição final, o uso de poliacrilamidas e a degradação em compostos nitrogenados.

3.1. Estações de Tratamento de Água (ETA) e Geração de Lodo

Os sistemas de abastecimento de água envolvem uma série de atividades, dentre estas o represamento, captação, tratamento e distribuição, sendo que a seleção do método mais adequado de tratamento é realizada com base na qualidade de água disponível no manancial.

O sistema convencional, realizado pela maioria das ETAs no Brasil, se baseia na remoção de pequenas partículas em suspensão e dissolvidas, presentes na água bruta captada no manancial. As principais etapas do tratamento convencional são coagulação, floculação, decantação, filtração, cloração e fluoretação.

As etapas são listadas abaixo, sendo que na **Figura 1** é apresentado o esquema da sequência das mesmas, até o receptor final (SABESP, 2017):

01 – Represa

02 – Captação e Bombeamento: após a captação, a água é bombeada para as Estações de Tratamento de Água. Depois de bombeada, a água passará por um processo de tratamento, passando por diversas etapas explicadas a seguir:

03 – Coagulação: Nesta fase, é adicionado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante, seguido de uma agitação violenta da água. Assim, as partículas de sujeira ficam eletricamente desestabilizadas e mais fáceis de agregar.

04 – Floculação: é o processo onde a água recebe uma substância química chamada de sulfato de alumínio. Este produto faz com que as impurezas se aglutinem formando flocos para serem facilmente removidos.

05 – Decantação: como os flocos de sujeira são mais pesados do que a água, os mesmos caem e se depositam no fundo do decantador.

06 – Filtração: nesta fase, a água passa por várias camadas filtrantes onde ocorre a retenção dos flocos menores que não ficaram na decantação. A água então fica livre das impurezas. Estas três etapas: floculação, decantação e filtração

recebem o nome de clarificação. Nesta fase, todas as partículas de impurezas são removidas deixando a água límpida. Mas ainda não está pronta para ser usada. Para garantir a qualidade da água, após a clarificação é feita a desinfecção.

07 – Cloração / Fluoretação: consiste na adição de cloro. Este produto é usado para destruição de microorganismos presentes na água; A fluoretação corresponde a etapa adicional do processo, onde o produto aplicado tem a função de colaborar para redução da incidência da cárie dentária.

08 – Reservatório: após o tratamento, a água tratada é armazenada inicialmente em reservatórios de distribuição e depois em reservatórios nos bairros, espalhados em regiões estratégicas das cidades.

09 – Distribuição: a partir dos reservatórios a água vai para as tubulações maiores (denominadas adutoras) e depois para as redes de distribuição até chegar aos domicílios.

10 – Redes de distribuição: depois das redes de distribuição, a água geralmente é armazenada em caixas d'água. A responsabilidade da Sabesp é entregar água até a entrada da residência onde estão o cavalete e o hidrômetro (o relógio que registra o consumo de água). A partir deste ponto, o cliente deve cuidar das instalações internas e da limpeza e conservação do reservatório.

11 – Receptores



Figura 1 - Esquema do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Água. Fonte: SABESP, (2017).

Na etapa de coagulação é realizada a adição de produtos químicos, tais como o sulfato de alumínio e cloreto férrico. Estes coagulantes são capazes de destabilizar as partículas coloidais e demais impurezas presentes na água, formando os coágulos. Estes, ao colidirem entre si formam o floco, que ao se separar da água através da decantação, formam o lodo.

Além do lodo proveniente dos decantadores ou flotação, o mesmo pode ser oriundo também da água de lavagem dos filtros e dos rejeitos de limpeza dos tanques de preparo de suspensões de produtos químicos.

Cerca de 60 a 95% do lodo produzido é retirado do decantador, enquanto que o restante é proveniente dos filtros (RICHTER, 2001).

Apesar da frequente utilização do sistema convencional, os lodos provenientes dos decantadores das ETAs têm composições diferenciadas quando comparados entre si, ocorrendo por diversos fatores como: qualidade da água bruta, concentração e tipo de produto químico utilizado para coagulação e auxiliares; tipo

de decantador, forma de limpeza dos filtros, polímeros empregados na etapa de desaguamento, entre outros.

A quantidade e também a qualidade do lodo de ETA depende da frequência de remoção deste dos decantadores (GRANDIN et. al., 1993). A quantidade de lodo, adicionalmente, depende da qualidade físico-química e da qualidade final desejada da água bruta, dos coagulantes e produtos utilizados durante o processo de tratamento de água, sendo o volume de lodo gerado diretamente proporcional à dosagem de coagulante utilizado no processo, sendo que as variações sazonais e a turbidez presente na água também têm influência no mesmo, variando de 0,2% a 5% do volume total de água tratada pela ETA. (RICHTER, 2001).

Devido aos poucos estudos e da grande variação da composição do lodo de ETA (LETA), o real impacto causado pela sua disposição final não é bem conhecido. Estima-se que 2000 toneladas de lodo por dia são lançadas nas águas brasileiras sem nenhuma forma de tratamento, oriundos das cerca de 7500 ETAs convencionais existentes no país. (CORDEIRO, 1993).

3.1.1. Disposição final de Lodos de Estações de Tratamento de Água (LETAs)

No mundo todo, a maioria do lodo gerado nas ETAs é lançado nos rios e cursos d'água. Na década de 70, iniciaram-se os primeiros questionamentos sobre os impactos deste resíduo na qualidade da água. O principal argumento que justificou o lançamento do lodo nos corpos receptores de água, é que os componentes do lodo faziam parte da composição da água do próprio rio e que, portanto, está sendo devolvido o que dele foi retirado.

Nos países industrializados, a incineração, aterros sanitários, disposição oceânica e várias formas de disposição no solo (agricultura, reflorestamento, compostagem), fabricação de cimento e tijolos, cultivo de grama comercial, plantação de cítricos, lançamento da rede de esgotos e descarga em ETEs, são alternativas mais utilizadas para a disposição final destes resíduos.

Contudo, deve-se considerar que, além dos sólidos e matéria orgânica provenientes do meio aquático, o lodo é formado também pelos produtos químicos utilizados nos processos de tratamento de água.

O lodo de ETA, nos EUA, é considerado resíduo industrial de acordo com a emenda da "National Pollutant Discharge Act" de 1972, sofrendo assim, restrições

legais (RICHTER, 2001), sendo que a partir da década de 70, foi proibido seu lançamento nas águas superficiais, de qualquer tipo de resíduo nos EUA, inclusive os LETAs, sem a autorização prévia das autoridades responsáveis (CORDEIRO, 1993).

A **Figura 2** apresenta a situação da disposição final dos lodos das ETAs nos Estados Unidos, sendo a preocupação com sua disposição final é assunto de relevância mundial e a real necessidade de se fazer uma gestão adequada do lodo é hoje um consenso. Contudo, a questão atual é como tornar viável o gerenciamento do lodo, que exige várias etapas em que se destaca: a redução da produção do resíduo e principalmente alternativas de disposição final do mesmo, preferencialmente pelo uso da reciclagem.

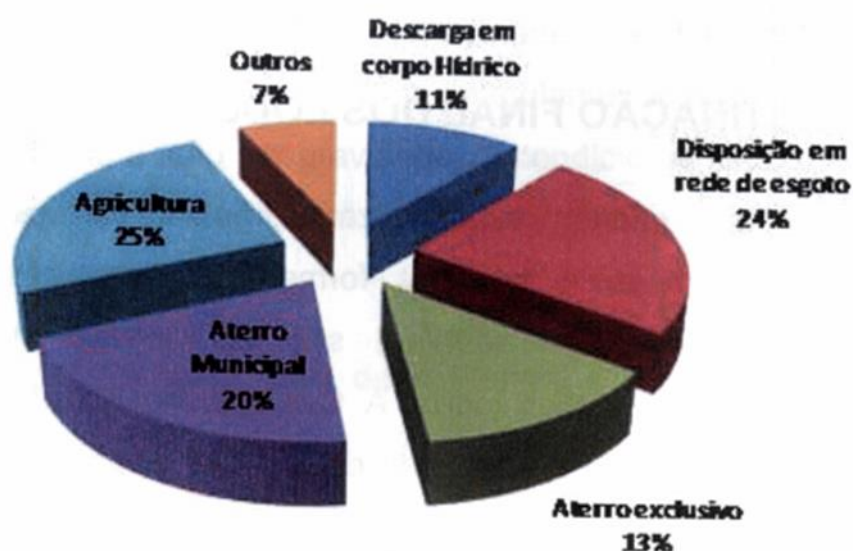


Figura 2 – Situação dos lodos de ETAs nos EUA. Fonte: AWWA, (1995).

De acordo com Cordeiro (2001), a EPA (*Environmental Protection Agency*) define os limites federais norte-americanos para lançamentos de efluentes, cabendo aos escritórios estaduais seguir e aplicar tais limitações para o lançamento desses resíduos.

No caso da União Européia, Cordeiro (2001) classifica a legislação em duas fases: a primeira, entre 1970 e 1980, onde são definidos os requisitos mínimos de qualidade da água que garantam a saúde humana e o meio ambiente; a segunda, a partir da década de 1990, em que conjuntos de leis foram criadas regulamentando as descargas de poluentes oriundos de processos, como: tratamento de água e

esgoto, descarga industrial e da agricultura aos ambientes aquáticos. Desde 2002, formulou-se uma diretiva que prevê a disposição em aterros apenas de resíduos caracterizados como impróprios para reciclagem e com teor de água e de matéria orgânica inferior a 5%.

Já no Brasil, somente após a década de 70, observou-se as primeiras menções sobre este assunto, como publicações de trabalhos referente ao tema no Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (CORDEIRO, 2001).

De acordo com o artigo 3º da resolução CONAMA nº430, de maio de 2011 (que altera a Resolução nº 357 de 2005), “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento, desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e outras normas aplicáveis”

A Lei Estadual de São Paulo nº 12.300, de 16 de março de 2006, institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes para o descarte e destinação dos resíduos produzidos, sendo os resíduos de ETAs enquadrados na categoria de resíduos industriais.

Tanto a norma quanto a lei referida, proíbem o lançamento de resíduos sólidos em praias, no mar ou em quaisquer corpos hídricos. Para o lançamento *in natura*, os lodos de ETA deverão ser tratados e dispostos de acordo com os parâmetros preconizados por estas normas.

Muitas das restrições ao lançamento de LETAs nos rios estão associadas à transformação do coagulante utilizado (cloreto férrico ou sulfato de alumínio) e como suas reações químicas subsequentes podem influenciar a biota aquática (fauna e flora). Além disso, devem ser avaliadas as alterações na qualidade da água especialmente em relação aos índices de turbidez, DQO, série de sólidos e metais. Impactos como a redução de oxigênio dissolvido (OD), decomposição de matéria orgânica em ambientes anaeróbios, acúmulo de sedimentos no fundo, odor, tem sido destacado na literatura como prováveis consequências do lançamento indiscriminado de LETAs em rios (MACHADO et. al., 2006).

Os metais pesados presentes no lodo de ETA podem ser mobilizados no solo por processos biogeoquímicos, causando poluição da água ou contaminação nas plantações. A parcela e intensidade com que os metais são solubilizados dependem das reações envolvendo a água, solo e metais específicos (AWWA, 1990).

Atualmente, a preocupação com o descarte dos LETAs tem fomentado muitas pesquisas, principalmente referente a sua caracterização e destinação final, sendo motivadas pelo questionamento dos órgãos ambientais devido aos riscos à saúde humana e ao impacto sobre o meio ambiente e também pela evolução dos conceitos de saneamento dentro das próprias empresas prestadoras de serviços, gerando regulamentações que restringem e até mesmo proíbem o lançamento de LETAs em corpos hídricos (CORDEIRO, 2001).

De acordo com AWWA - “*American Water Works Association*” (1995), antes de pensar em quais tratativas de disposição e no tratamento dos quais os resíduos gerados em ETAs necessitam, deve-se pensar na utilização dos mesmos, sendo de fundamental importância o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas que viabilizem a utilização desses resíduos, a fim da diminuição do impacto ao meio ambiente.

3.2. Polieletrólitos utilizados no tratamento da água

Os coagulantes formados por polieletrólitos utilizados no tratamento de água são polímeros orgânicos sintéticos, caracterizados por alto peso molecular, possuindo uma forte tendência em adsorver as partículas em suspensão na água.

Polímeros são feitos a partir de subunidades chamadas de monômeros, sendo esta reação química, das várias unidades de monômeros formando polímeros, se chama polimerização.

Os monômeros pertencentes a um polímero podem ser carregados tanto positiva quanto negativamente. Polímeros que tem preponderância de carga negativa são denominados “aniônicos”, enquanto os que possuem preponderância positiva são chamados “catiônicos”; polímeros sem carga ou com baixa tendência a desenvolve-las em soluções aquosas são conhecidos como “naniônicos”.

Polieletrólitos catiônicos são frequentemente referenciados como coagulante primário e coagulantes naniônicos ou aniônicos podem ser utilizados tanto como coagulantes quanto floculantes.

Os polímeros coagulantes possuem pesos moleculares relativamente elevados, sendo frequentemente adicionados após o processo de floculação a fim de potencializar a força dos agregados de partículas e aumentar seu tamanho. Os polímeros são frequentemente aplicados antes do processo de filtração ou são

adicionados à água de retrolavagem para melhorar a performance do processo. (AWWA, 2001; ABNT, 1992).

Estima-se que mais da metade das Estações de Tratamento de Água (ETAs) dos Estados Unidos utilizam um ou mais polieletrólitos para aumentar a eficiência no processo de tratamento da água (AWWA, 2001).

As formulações de polieletrólitos contêm contaminantes do processo de fabricação, tais como monômeros residuais, outros reagentes e subprodutos de reação que podem afetar a saúde humana (AWWA, 2001).

O composto Poliacrilamida (PAM), utilizado como polieletrólito na ETA Taiaçupeba e objeto deste estudo pertencem a um grupo de substâncias aceitas pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) para este fim, sendo os requisitos físicos e químicos para sua utilização dispostos na Norma Técnica SABESP – NTS 233 (SABESP, 2006).

Sua degradação e consequentes efeitos toxicológicos são pouco estudados pela literatura, deste modo, tendo importância o estudo deste composto e sua degradação em disposição no meio ambiente.

3.2.1. Poliacrilamidas (PAM)

Os polímeros orgânicos são utilizados no tratamento de água potável há mais de 40 anos. Em 1967, o primeiro polímero orgânico completamente sintético foi aceito pelo Serviço de Saúde Pública dos EUA para tratamento de água potável. Após 15 anos, estimava-se que mais da metade das estações de tratamento de água nos Estados Unidos usaram um ou mais polímeros para melhorar a eficiência do tratamento (AWWA, 1992). Embora existam milhares de produtos poliméricos aceitos pelo EPA, acredita-se que o número de compostos associados a esses produtos seja inferior a vinte, dentre os quais os produtos de poliacrilamida são utilizados em maior volume (HANSON et al., 1983).

No tratamento de água potável, as PAMs geralmente são adicionadas durante a coagulação ou floculação para desestabilizar partículas e matéria orgânica natural (NOM) e facilitar a remoção por sedimentação ou filtração.

No entanto, a neurotoxicidade do monômero de acrilamida levou a algumas preocupações e mesmo a relutância em aceitar poliacrilamidas como materiais seguros, particularmente em situações em que o polímero está em contato direto

com fluidos corporais (por exemplo, diálise renal, filtração de sangue, etc.) ou onde o polímero é usado na produção terapêutica de produtos. Existem preocupações persistentes quanto à possibilidade de que a acrilamida residual esteja presente nos materiais poliméricos e se as poliacrilamidas podem degradar de volta ao monômero.

As regulamentações governamentais obrigatórias desempenham um papel importante na garantia de que os produtos à base de poliacrilamida atinjam exigências rigorosas no teor de monômeros presentes. (HERNANDEZ BARAJAS et al., 1996).

Nos Estados Unidos, quando as poliacrilamidas são utilizadas no tratamento da água potável, a combinação de monômero e dose não deve exceder 0,05% (em peso de polímero ativo) de monômero de acrilamida administrada a 1 ppm (WHO, 1996), que corresponde a uma concentração teórica máxima de 0,5 µg / L de acrilamida em água.

Comparado com os EUA, o Reino Unido possui valores de diretrizes muito mais restritas: nenhum pode conter mais de 0,02% de monômero de acrilamida livre com base no conteúdo do ingrediente ativo (CORDEIRO, 2001).

No Brasil, assim como observado nos Estados Unidos, a resolução CONAMA nº 430 restringe os valores de acrilamida a 0,5 µg / L (CONAMA, 2011).

No entanto, estes regulamentos são focados apenas na qualidade dos produtos em vez da qualidade da água acabada. Depois de adentrarem em um sistema de Tratamento de Água Potável, as PAM e monômeros podem sofrer uma variedade de reações, o que pode resultar em aumentos ou diminuições nos resíduos de acrilamida.

Nenhum desses regulamentos considera as potenciais alterações dos resíduos de acrilamida nos sistemas de tratamento e distribuição de água. Além disso, não há diretrizes científicas para a seleção de produtos de polieletrólitos no tratamento de água, sendo frequentemente selecionados de forma empírica com base em seu desempenho e custo de escala, e a possível degradação de polímeros durante o tratamento e a distribuição geralmente não são consideradas.

Assim, é essencial avaliar a degradação de polímeros no sistema de tratamento de água que auxiliará na seleção e uso de produtos poliméricos no tratamento de água potável.

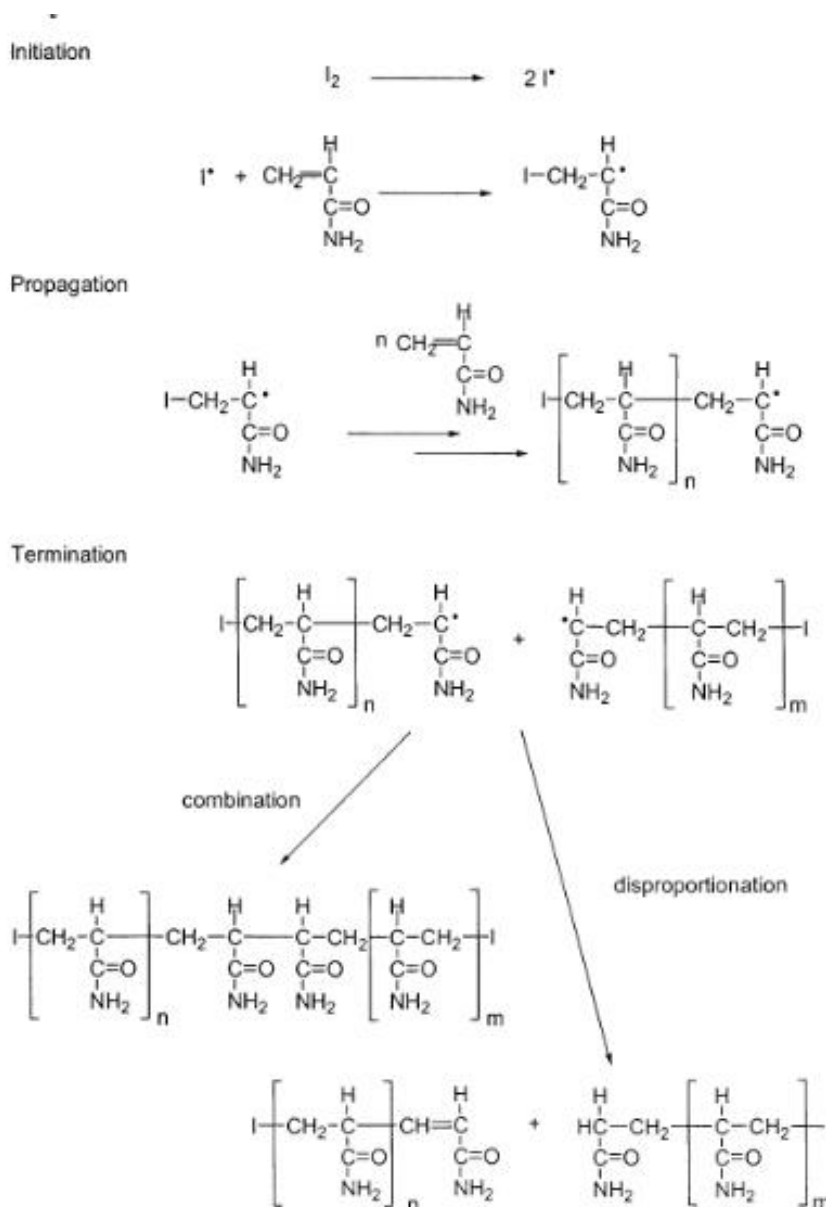


Figura 4 - Esquema da polimerização da acrilamida, apresentando as etapas de Iniciação, Propagação e Terminação. Fonte: Caulfield et al. (2002)

A polimerização de acrilamida para produzir aditivos que entram em contato com água potável requer etapas para minimizar a acrilamida residual no produto acabado, como por exemplo, a adição de bisulfito de sódio para reagir com a acrilamida a fim de torná-la menos tóxica (LETTERMAN & PERO, 1990).

De acordo com Fiessinger & Mallevalle (1984), os produtos de polímero de acrilamida podem conter uma variedade complexa de produtos químicos além de acrilamida residual, tais como hidroxipropionitrilo, uma impureza na acrilamida, assim como o isobutironitrilo, um subproduto do catalisador orgânico utilizado na

polimerização. Observa-se ainda a presença de cobre, provavelmente oriundo dos reagentes iniciadores, foi detectada por espectrofotômetro de absorção atômica

A acrilamida é um composto quimicamente muito reativo, principalmente devido à ligação dupla deficiente em elétrons, mas o processo de polimerização para formar poliacrilamida remove a dupla ligação e, como tal, poliacrilamida apresentam-se relativamente inertes em condições normais, uma vez que agora possuem apenas uma ligação única C-C (MACWILLIAMS et al., 1973).

A degradação química do polímero e outros constituintes do produto é uma consideração importante na avaliação do destino e significado dos constituintes do produto de poliacrilamida em sistemas de tratamento e distribuição de água. O grupo amida presente nas poliacrilamidas pode sofrer hidrólise e desidratação (CAULFIELD. et al., 2002).

Em alguns casos, os subprodutos da degradação são uma preocupação importante, particularmente em relação aos efeitos na saúde, como por exemplo a presença de nitratos.

As principais vias de degradação das poliacrilamidas incluem a degradação biológica e química, sendo que as mesmas envolvem espécies radicais e, portanto, a reatividade desses sistemas radicais é de particular interesse.

3.2.3. Degradação Biológica das poliacrilamidas

Kay Shoemake et al.(1998) examinaram a degradação de poliacrilamidas através de microorganismos presentes em solo agrícola. O potencial de biotransformação de poliacrilamida foi examinado através da capacidade de uma bactéria para utilizar o polímero como uma única fonte de nutrientes.

Foram preparadas amostras que continham poliacrilamida e o crescimento de uma variedade de bactérias foi monitorado. Quando as culturas foram produzidas em amostras sem outra fonte de nitrogênio além da amida como radical da poliacrilamida, observou-se crescimento bacteriano, indicando que havia enzimas capazes de hidrólise biológica da amida para formar NH_3 e um ácido, aumentando efetivamente o número de grupos COO^- presentes no polímero submetido ao pH ambiental.

Como as poliacrilamidas são polímeros de alto peso molecular, são incapazes de ultrapassar as membranas biológicas e serem absorvidos na bactéria.

ausência de outra fonte de carbono, indicando que as bactérias estudadas não continham as enzimas necessárias para degradar a cadeia de carbono principal, satisfazendo seus requisitos nutricionais.

O trabalho de MacWilliams (1973) também observou que a biodegradação de poliacrilamida não resultou na formação de acrilamida e que a poliacrilamida era geralmente muito resistente à degradação microbiana.

Em conclusão, a partir da literatura revisada (GRULA et al., 1994; KAY SHOEMAKE et al., 1998; MACWILLIAMS, 1973), a biodegradação de poliacrilamidas sob a influência da interação microbiana produz mudanças na estrutura do polímero. O nitrogênio (amida) tem se mostrado suscetível à degradação microbiana formando um resíduo de ácido acrílico e a liberação de NH_3 .

Existe uma grande quantidade de evidências para apoiar essa teoria, incluindo experimentos utilizando nitrogênio, onde o polímero foi capaz de suportar o crescimento como única fonte de nitrogênio.

Por outro lado, parece haver apenas alguns relatos na literatura sugerindo que as poliacrilamidas podem atuar como uma única fonte de carbono para o crescimento microbiano. Essas referências tendem a sugerir que a degradação microbiana ocorre em consequência de outra degradação que diminui o peso molecular do polímero.

As diferenças na degradação de polímero induzida biologicamente observadas por diferentes autores podem ser atribuídas a vários fatores, incluindo diferenças nas propriedades físicas dos polímeros estudados (peso molecular, copolímeros, grau de hidrólise, história), condições experimentais e, principalmente, a variação genética quase infinita que existe na natureza.

Não foi observada nenhuma evidência que sugira que a poliacrilamida pode passar por biodegradação formando unidades de monômero de acrilamida livres.

3.2.4. Degradação Química das poliacrilamidas

A literatura química está repleta de estudos que examinam a degradação química de poliacrilamidas. Examinar as vias de degradação é uma questão complexa devido ao número quase infinito de condições de reação ao qual o polímero pode ser exposto.

Sob condições ácidas ou básicas, as poliacrilamidas são suscetíveis a hidrólise.

Considera-se que as poliacrilamidas sofrem hidrólise sob condições ácidas para produzir poli (ácido acrilamida-coacrílico). Forçando condições de pH baixo e longos tempos de reação, podem permitir a hidrólise quase completa de todos os grupos amida. (THOMAS & WANG, 1985). A reação envolve a adição nucleofílica de água à amida protonada, seguida da perda de NH_3 .

A proposta de reação da poliacrilamida em meio ácido é apresentada na **Figura 6**.

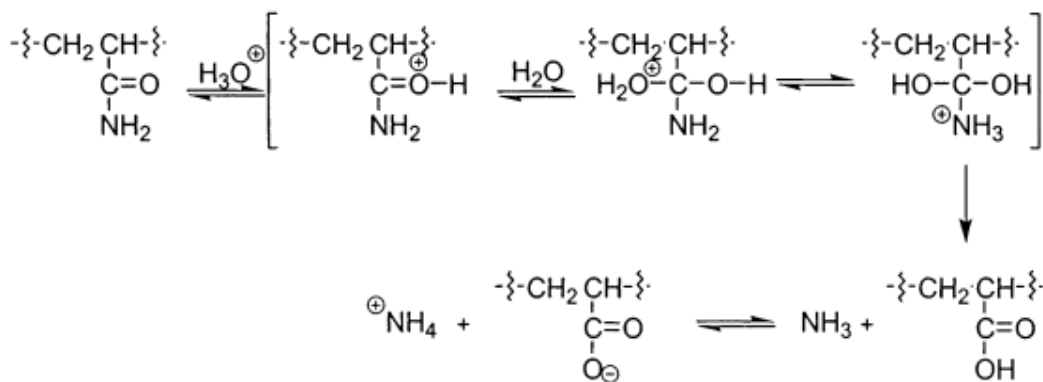


Figura 6 - Hidrólise ácida da Poliacrilamida. Fonte: Thomas & Wang (1985).

As poliacrilamidas também são suscetíveis à hidrólise em condições básicas ou alcalinas a temperaturas moderadamente baixas (60-100°C). A reação envolve a adição nucleofílica de hidróxido à amida, seguida pela eliminação do íon amida ($-\text{NH}_2$) proporcionando como resíduo o ácido acrílico (ZURIMENDI et al., 1984).

O íon amida remove então um próton do resíduo de ácido acrílico para formar o ânion carboxilato e amônia (NH_3). A hidrólise da amida prossegue como uma reação de primeira ordem em relação à amida e aos íons de hidroxilas.

O peso molecular das poliacrilamidas degradadas foi examinado através de técnicas de dispersão de luz, não sendo observada redução no comprimento da cadeia polimérica.

A hidrólise dos grupos amida introduz cargas negativas no polímero e proporciona efetivamente um copolímero aleatório de ácido acrilamida e ácido acrílico. A hidrólise torna-se extremamente lenta quando o teor de amida residual cai abaixo de 30% da poliacrilamida.

A proposta de reação da poliacrilamida em condições alcalinas é apresentada na **Figura 7**.

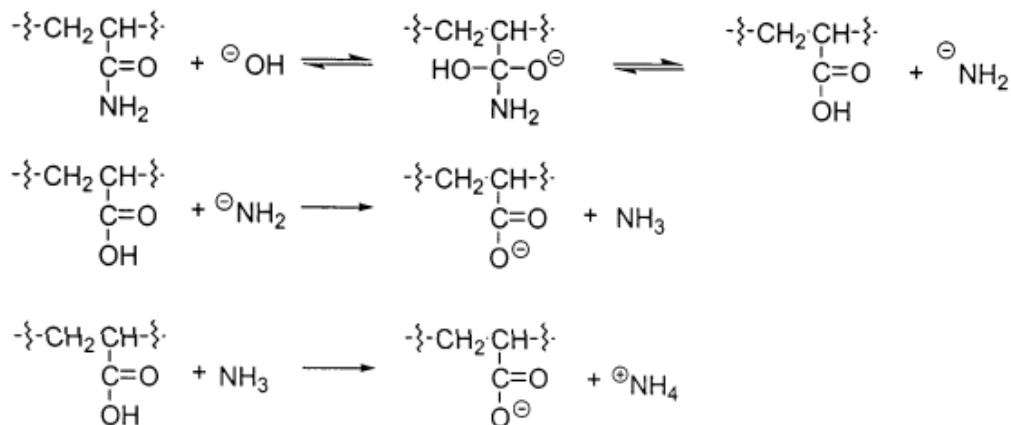


Figura 7 - Hidrólise em via alcalina da Poliacrilamida. Fonte: Zurimendi .et al.(1984).

Esta via de degradação em meio alcalino torna-se importante no contexto das ETAs, uma vez que durante o processo de tratamento de água são utilizados compostos básicos para estabilização do meio.

Acredita-se que apenas o grupo amida de PAMs seja alterado durante os processos de hidrólise ácida ou básica, enquanto não houve redução do peso molecular observado.

A degradação das poliacrilamidas através da ação dos radicais é observada na literatura. A decomposição de certos compostos provoca a formação de radicais livres, formando várias vias de reação subsequentes (CAULFIELD et al., 2002).

Ramsden et al. (1987) discutiram a degradação de poliacrilamidas através da ação dos radicais hidroxila. Seus resultados sugerem que radicais hidroxila formados na presença de oxigênio dissolvido podem causar a cisão da cadeia de poliacrilamida e uma redução no peso molecular do polímero, sendo limitada à presença de oxigênio.

Shupe (1981) revisou a estabilidade química das poliacrilamidas e discutiu uma variedade de modos de degradação química.

Muitos destes são, em última instância, processos de radicais livres, por exemplo, os íons metálicos em solução puderam ser observados como agentes de degradação de poliacrilamidas. Assim, os íons Fe^{2+} em conjunto com oxigênio dissolvido podem potencialmente causar degradação severa e rápida, envolvendo

primariamente a cisão da cadeia. Isso resultou em uma redução do peso molecular da poli(acrilamida) e diminuição da viscosidade concomitante das soluções de polímero.

Em conclusão, a degradação química de poli(acrilamidas) envolve uma variedade de substâncias químicas, sendo que em nenhum estudo observado nesta revisão foi observado a liberação de acrilamida após degradação química.

3.2.5. Degradação de compostos nitrogenados

Conforme relata-se na literatura, o nitrogênio amoniacal (NH_3) é liberado como resultado da hidrólise das poli(acrilamidas) (PAM) em condições ácidas ou básicas e, portanto, podendo ser utilizado sua concentração como um indicador da ocorrência de hidrólise de PAM em solução aquosa (GRULA et al., 1994).

O radical amida presente no PAM e sua consequente degradação foi descrita por Kay-Shoemaker et al. (1998), conforme citado anteriormente. A enzima liberada neste processo, aparentemente induzida pela presença de PAM nos solos, quebra as ligações do radical amida encontradas no PAM, liberando NH_4^+ , sendo rapidamente assimilado pelas bactérias.

Abdelmagid & Tabatabai (1982) observaram que a aplicação de acrilamida nos solos resultou no aumento de NO_3^- e NO_2^- devido a biotransformação do monômero. É possível que um mecanismo similar possa ocorrer nos solos tratados com PAM, sendo as mesmas biodegradadas para CO_2 e NH_3 , ocorrendo a liberação de NO_3^- e NO_2^- , consecutivamente (CROLL et al., 1974).

Segundo Smith et al., (1995), que correlacionou a degradação de PAM, acrilamida e amônia, em condições ambientais artificiais, a poli(acrilamida) não se dissocia em acrilamida, mas a acrilamida (residual) dissocia-se em amônia, sendo observado que as concentrações de amônia aumentaram à medida que as concentrações de acrilamida diminuíram. Portanto, de acordo com este autor, como a amônia é um possível produto da dissociação da acrilamida, a mesma pode ser estendida às poli(acrilamidas) adicionalmente.

Deste modo, a degradação dos compostos nitrogenados é parte relevante neste tema, sendo apresentadas a seguir.

Devido em parte a uma ampla gama de possíveis estados de oxidação variando de +5 a -3, o nitrogênio (N) pode formar várias espécies químicas, incluindo

nitrogênio gasoso (N_2), óxido nitroso (N_2O), amônio (NH_4^+), amônia (NH_3), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e nitrogênio orgânico (N_{org}). Estas formas de nitrogênio são transformadas durante os inúmeros processos apresentados a seguir no ciclo do nitrogênio.

O íon amônio (NH_4^+) pode oxidar a nitrato (NO_3^-), sendo que a presença deste composto pode causar a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido e à eutrofização do meio aquático. Adicionalmente, a presença de altos níveis de nitratos na água potável pode causar deficiência de oxigênio, não sendo tóxico para adultos, porém podendo causar morte em crianças (WHO, 2008). O seu consumo através das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução a metemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas. O desenvolvimento da metemoglobinemia a partir do nitrato presente nas águas potáveis depende da sua conversão bacteriana para nitrito durante a digestão, o que pode ocorrer na saliva e no trato gastrointestinal. As crianças pequenas, principalmente as menores de três meses de idade, são bastante suscetíveis ao desenvolvimento desta doença devido às condições mais alcalinas do seu sistema gastrointestinal, fato também observado em pessoas adultas que apresentam gastroenterites, anemia, porções do estômago cirurgicamente removidas e mulheres grávidas (AWWA, 1990).

Não existem valores regulatórios para a presença de amônio (NH_4^+) nos EUA, enquanto seu limite na Inglaterra é 0,5 mg/L (ERSKINE, 2000). O valor de nitratos máximo permitido em água potável nos EUA é 10 mg/L (WHO, 2008).

Segundo EPA (2012), apesar de não haver valores regulamentadores para potabilidade na água, a presença de amônia é considerada tóxica para os organismos quando as concentrações excedem 0,02 mg/L

No Brasil, o íon amônio não é um parâmetro estabelecido na legislação ambiental federal, tampouco na legislação estadual de São Paulo. A resolução CONAMA (2011) estabelece que, para lançamento de efluentes o valor de nitrogênio amoniacal total não deve exceder a concentração de 20,0 mg/L.

Para nitratos e nitritos, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde estabelece o limite de 10,0 e 1 mg/L, respectivamente, para consumo em água potável (BRASIL, 2011).

3.2.6. Ciclo do Nitrogênio

Durante a fixação de nitrogênio, N_2 é convertido a uma forma disponível de N, como NH_4^+ ou NO_3^- , que é então absorvido por plantas e convertido em aminoácidos durante o processo chamado de assimilação. A fixação de nitrogênio geralmente ocorre devido a cianobactérias, que vivem em nódulos radiculares. Quando outras formas de nitrogênio estão esgotadas, N_2 pode ser usado como fonte de nitrogênio para fixação em metanógenos (LOBO & ZINDER, 1992).

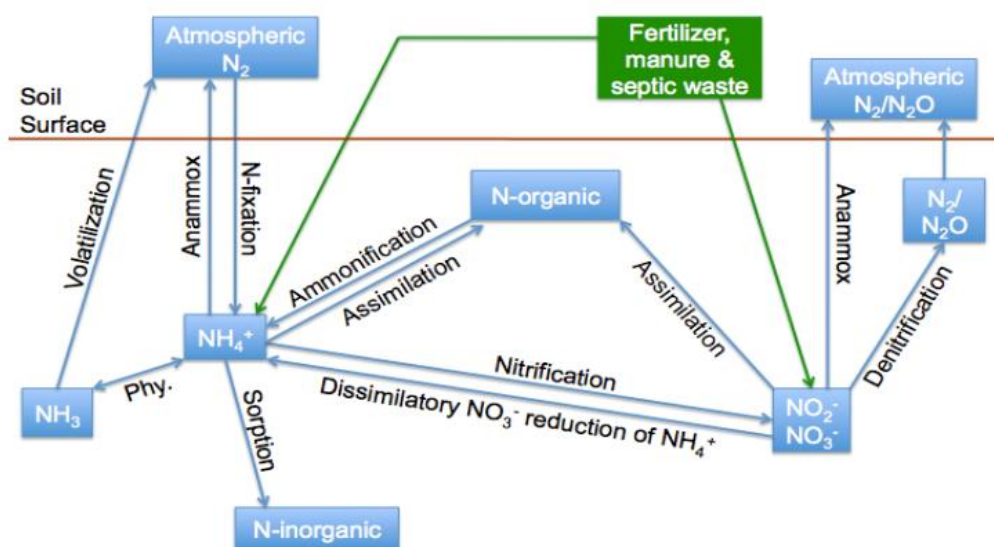


Figura 8 - Processos químicos do ciclo do nitrogênio. Fonte: Harms Ringdahl (2007).

A transformação de compostos de nitrogênio pode ocorrer através de vários mecanismos, incluindo fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, redução dissimilatória e anamox.

Os principais processos observados durante o ciclo do nitrogênio serão melhor detalhados no *Capítulo 5.1.1.* a seguir.

A amônia molecular não ionizada existe em equilíbrio com o ion amônio, cuja distribuição depende do pH e da temperatura do sistema biosférico; observando-se que em faixas de $pH < 8$, há predominantemente amônia na forma de NH_4 .

Tabela 1 – Distribuição relativa aproximada entre as formas de amônia em função de valores usuais do pH e da temperatura

| pH | Temperatura = 15°C | | Temperatura = 20°C | | Temperatura = 25°C | |
|-----|----------------------------------|---|----------------------------------|---|----------------------------------|---|
| | % da amônia como NH ₃ | % da amônia como NH ₄ ⁺ | % da amônia como NH ₃ | % da amônia como NH ₄ ⁺ | % da amônia como NH ₃ | % da amônia como NH ₄ ⁺ |
| 6,5 | 0,08 | 99,92 | 0,11 | 99,89 | 0,17 | 99,83 |
| 7 | 0,26 | 99,74 | 0,35 | 99,65 | 0,5 | 99,5 |
| 7,5 | 0,8 | 99,2 | 1,1 | 98,9 | 1,7 | 98,3 |
| 8 | 2,4 | 97,6 | 3,2 | 96,8 | 5 | 95 |

Fonte: EPA (1993)

Pode-se observar a estabilidade dos compostos nitrogenados através do Diagrama potencial Redox (pe-pH) observado na **Figura 9**.

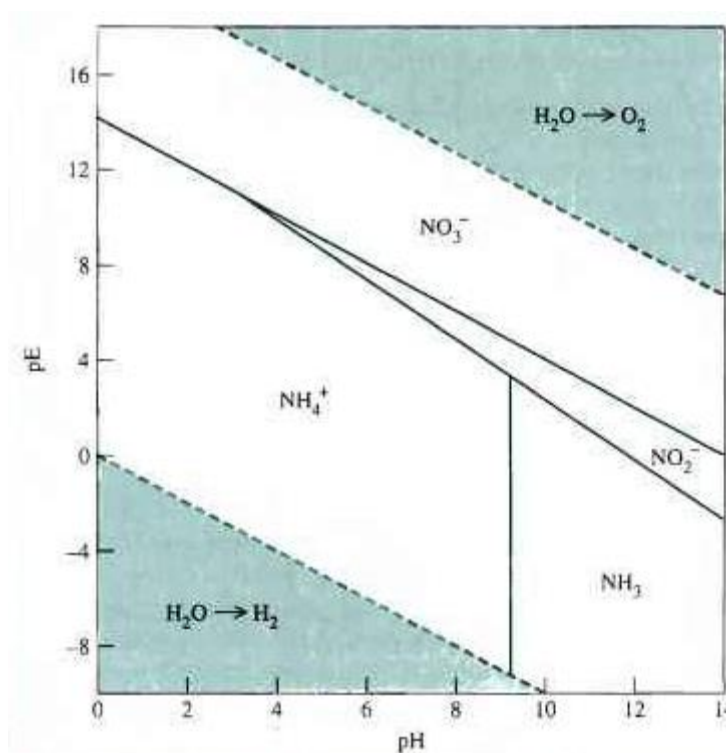


Figura 9- Diagrama potencial Redox (pe-pH) dos compostos nitrogenados a 25°C. Fonte: Kehew (2000).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Elaboração de Modelo Conceitual

Muchimbane (2016) observa que os LETAs oriundos do processo de tratamento de água ainda podem conter resíduos de poliacrilamida, mesmo após sua disposição final.

Deste modo, foi preconizado um Modelo Conceitual em uma área com presença de resíduo contendo poliacrilamida, identificando os processos que agem em sua degradação, através de conceitos teóricos observados na literatura e como os fatores geoquímicos (pH, temperatura, oxigênio dissolvido e Eh), variação do nível d'água e coeficiente de degradação, podem influenciar neste processo e nos compostos resultantes de sua degradação.

4.2. Validação do Modelo Conceitual elaborado

O presente estudo utilizou os dados parciais da tese de doutorado intitulada "*Avaliação da influência da disposição de lodo gerado por estação de tratamento de água (ETA) sobre a qualidade do solo e da água subterrânea na área da barragem Taiaçupeba, Suzano, SP*", realizada por Muchimbane (2016), sendo apresentados os dados utilizados para validação do Modelo Conceitual elaborado a seguir.

Serão analisados e discutidos os resultados dos compostos nitrogenados (amônio, nitrato e nitrito), sua relação com o nível de água observado na área de estudo além da análise dos dados físico-químicos, comparando-se estes dados ao Modelo Conceitual formulado através de dados da literatura, visando a validação ou não do mesmo.

Os dados serão correlacionados através de recursos como a utilização de gráficos elaborados utilizando-se o software *excel*, além de ferramentas gráficas denominadas *diagramas Boxplot*, sendo apresentada sua definição e vantagens a seguir.

4.2.1. Estudo de caso

Estação de Tratamento de Água (ETA) de Taiapuêba (SABESP)

A Estação de Tratamento de Água - ETA Taiapuêba está situada no município de Suzano, RMSP/SP, sendo parte integrante do Sistema Produtor Alto Tietê da Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo - SABESP e é responsável pelo abastecimento da Zona Leste da Região Metropolitana de São Paulo (Cidade Tiradentes, Ermelino Matarazzo, Guaianazes, Itaquera, Santa Etelvina e São Miguel) e alguns Municípios do Alto Tietê (Arujá, Ferraz de Vasconcelos, Itaquaquecetuba, parte de Mogi das Cruzes, Poá e Suzano).

Segundo SETEC (2017) a ETA Taiapuêba entrou oficialmente em operação em março de 1992, com capacidade nominal de 5m³/s. Posteriormente, no ano de 1999, teve sua capacidade ampliada para 10m³/s e atualmente está produzindo para 15m³/s

O complexo produtor de água possui, além da ETA, duas adutoras de água bruta de 500 metros de extensão, uma adutora de água tratada de 6500 metros e um reservatório de água tratada com capacidade de 15 milhões de litros.

A água bruta tratada na ETA Taiapuêba tem origem do reservatório de Taiapuêba e através do bombeamento pelas adutoras, chega a uma unidade de mistura, com aplicação de coagulante, cal e permanganato de potássio à água bruta. Os coagulantes empregados pela SABESP para o tratamento da água na ETA são sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, clorosulfato férrico e cloreto de polialumínio. Estes produtos podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto, dependendo da qualidade da água bruta. Adicionalmente, é utilizado como polímero ativo a substância poliacrilamida (PAM), objeto da caracterização deste estudo.

O entorno da barragem de Taiapuêba, apresenta intensa ocupação urbana além de apresentar mineração de Caulim, refletindo sob a qualidade da água do manancial. (IMBERNON, 2001). Dentre as possíveis fontes de poluição de seu entorno, observa-se majoritariamente oriundas de indústrias e minoritariamente é possível observar atividades agropecuárias (como suinocultura e avicultura) bem como agricultura que utiliza defensivos agrícolas e fertilizantes, que escoam parcialmente para os mananciais. Além disso, o reservatório encontra-se próximo à

áreas urbanas, recebendo despejos domésticos e industriais, principalmente na sub-bacia do rio Taiaçupeba Mirim (GERLICE. 2000).

Localização da área de estudo

A área de estudo, localizada às margens da represa de Taiaçupeba, onde adicionalmente encontra-se a ETA Taiaçupeba, que se localiza na Rua Waldemar Cusma, 10, no município de Suzano, zona leste da região Metropolitana de São Paulo (RMSP), próximo à Rodovia Suzano-Mogi das Cruzes, estando a aproximadamente 63 km da capital (SP).

A **Figura 10** apresenta a localização da área de estudo.

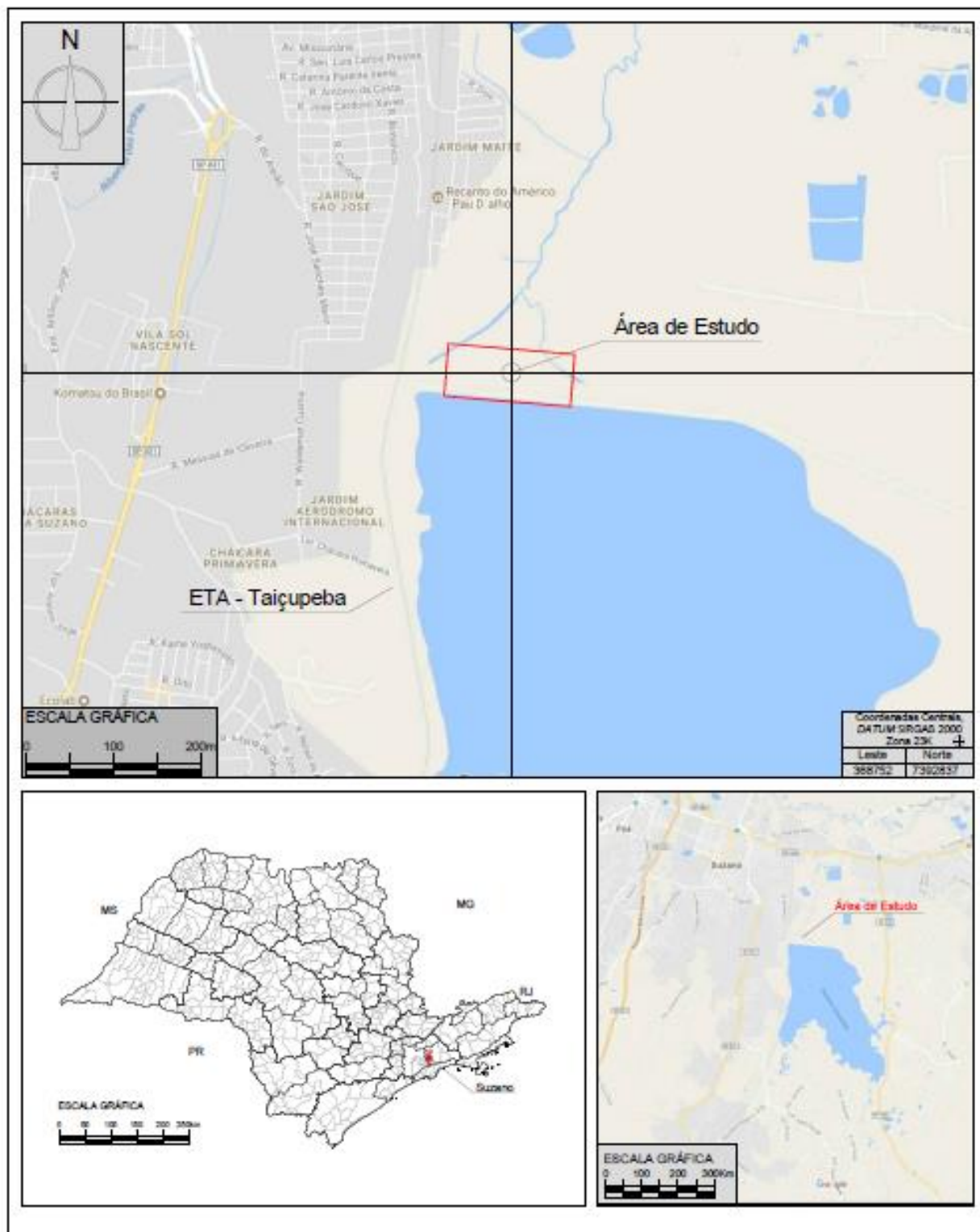


Figura 10 - Localização da ETA Taiçupeba.

Geologia Regional

A área de estudo é localizada na cidade de Suzano, localizada na Província Mantiqueira a leste da bacia de São Paulo.

Regionalmente são encontradas rochas do Complexo Pilar, Complexo Embu, granitos diversos neoproterozóicos (Itapeti, Sabaúna e Mogi das Cruzes), bem como coberturas terciárias da Bacia de São Paulo – Grupo Taubaté (Formação Resende e São Paulo) e quaternárias associadas às drenagens, depositadas sobre o embasamento Pré-Cambriano.

No embasamento são observados, rochas metassedimentares do Complexo Pilar, representadas principalmente por xistos diversos com intercalações subordinadas de filitos, quartzitos, mármore, calciossilicáticas e metassiltitos. Podem ocorrer corpos graníticos da Fácies Cantareira e os produtos derivados da milonitização deste (IPT, 1981).

As rochas do Complexo Embu apresentam sequências supracrustais metamorfisadas em grau variável. Os litotipos variam de metapelitos, quartzitos, xistos, gnaisses peraluminosos, metawackes.

É possível observar no entorno imediato à barragem a exploração de recursos minerais não metálicos (areia e argila), oriunda da alteração intempérica dos granitos porfíricos, formando jazidas de caulim.

Os sedimentos presentes à área da barragem Taiapuêba, dividem-se em dois grupos principais: rochas semi consolidadas da bacia de São Paulo, de idade terciária e sedimentos aluvionares recentes, do quaternário.

A cobertura Cenozoica é composta por sedimentos de idades Terciárias das Formações São Paulo e Resende, sendo a primeira a principal no local avaliado. Esses sedimentos são caracterizados por intercalações de espessuras variáveis de argilas, argilas siltosas ou arenosas e areias finas a grossas. Ocasionalmente, podem ocorrer níveis de areia média a grossa com cascalho, diamictito, conglomerados de leques aluviais com leitos de arenitos grossos a finos, lamito arenoso, siltito e argilitos lacustres, localmente com estratificação cruzada acanalada.

Ao longo das principais drenagens ocorrem os sedimentos aluvionares quaternários, constituindo pacotes sedimentares depósitos aluviais e coluvionares, depósitos arenosos e argilosos, por vezes com matéria orgânica e conglomerados

incipientes, essa camada apresenta espessura variável, podendo atingir até 9,0 metros em alguns locais, quando associada às planícies mais desenvolvidas.

A **Figura 11** apresenta o Mapa Geológico Regional da área avaliada.

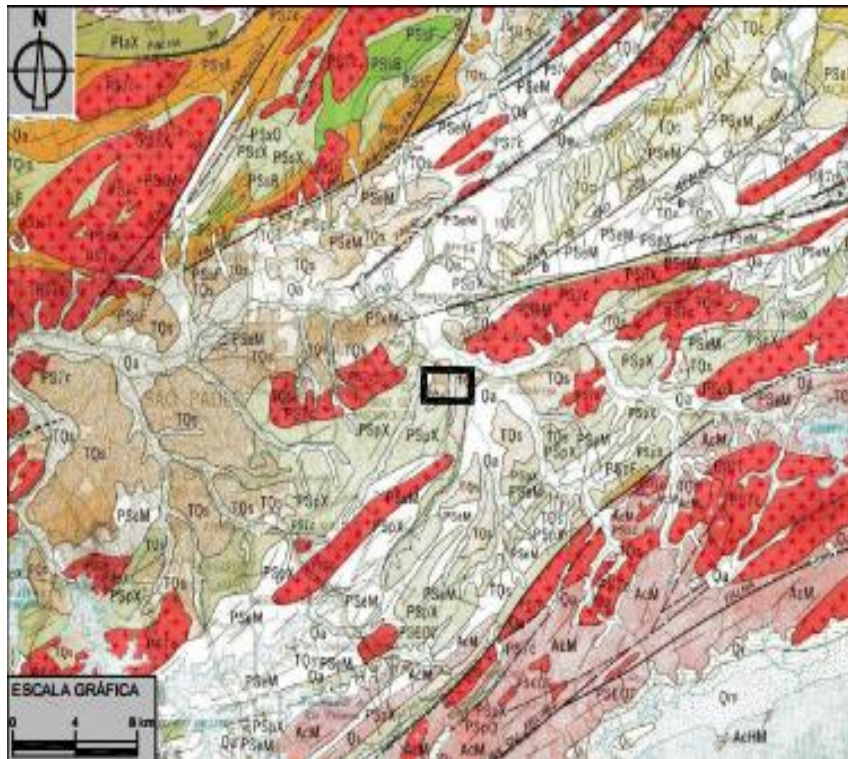
Hidrogeologia Regional

A Hidrogeologia da área de estudo é composta por dois sistemas de aquíferos: Sistema Aquífero Cristalino e Sistema Aquífero Sedimentar.

Segundo Hirata & Ferreira (2001), o Sistema Aquífero Cristalino ocorre nos domínios das rochas cristalinas do pré-cambriano, compreendendo migmatitos, metassiltitos, filitos, anfíbolitos, quartzitos, micaxistos, granitoides gnaisses e rochas carbonáticas. Este sistema pode ser dividido em duas unidades: uma formada por rochas intemperizadas, localizada na porção superior, com espessura média de 50 metros; e a segunda, ocorrendo sob a porção intemperizada, formada por rochas sãs fissuradas.

Já o Sistema Aquífero Sedimentar, formado por rochas sedimentares oriundas dos períodos terciário e quaternário que preenchem a Bacia de São Paulo, apresenta-se com caráter livre a semi-livre e heterogêneo e anisotrópico, estando distribuído de modo irregular na porção central da bacia hidrográfica do alto curso do rio Tietê, localizada entre as áreas da cidade de São Paulo e arredores.

A sequência lito-estratigráfica do Sistema Aquífero Sedimentar de São Paulo é caracterizada pela predominância de camadas argilosas intercaladas por lentes arenosas, sendo que sua espessura média é aproximadamente 100 metros, podendo atingir mais de 250 metros.



LEGENDA

□ Localização Aproximada

QA - Quaternário - Sedimentos Aluvionáres - Aluviões em geral, incluindo areias inconsolidadas de granulação variável, argilas e cascalheiras fluviais subordinadamente, em depósitos de calha e/ou terraços.

TQs - Terciário - Formação São Paulo- Sedimentos fluviais incluindo argilitos, siltitos, arenitos argilosos finos e, subordinadamente, arenitos grossos, cascalhos, onglomerados, e restritos leitos de argilas orgânicas.

Psc - Pré-Cambriano - Suítes Graníticas Sintectônicas - Fácies Cantareira: Corpos para-autóctones e alóctones, foliados, de granulação fina a média, textura porfirítica, freqüente, composição granodiorítica agranítica; contatos parcialmente concordantes.

PSpX - Pré-Cambriano - Complexo Pilar: Quartzo-mica xistos, biotita-quartzo xistos, granada-biotita xistos, xistos com grafita, clorita xistos; calcioxistos com intercalações subordinadas de filitos, quartzitos, mármore e cálciossilicáticas.

PSeM - Pré-Cambriano - Complexo Embu: Migmatitos heterogêneos de estruturas diversas predominando os de paleossoma xistoso, gnáissico e anfibolítico; migmatitos homogêneos.

Figura 11 - Mapa Geológico regional da área de estudo. Fonte: IPT (1981).

Fisiografia da área de estudo

A área encontra-se geomorfologicamente inserida no Planalto Atlântico, morfoesculturalmente, sob a Planície Fluvial do rio Tietê, sub-região cabeceiras, caracterizada por Planícies com declividades baixas (inferiores a 2%) posicionadas em diferentes níveis altimétricos. Tal estrutura tem como composição sedimentos fluviais arenosos/argilosos inconsolidados e estão sujeitas às inundações periódicas com tendência a apresentar lençol freático pouco profundo, além de alto potencial de fragilidade.

O rio Taiaçupeba-Açu, afluente da margem esquerda do rio Tietê, apresenta uma bacia hidrográfica de 232 km², com formato quase triangular, caimento de sul para norte e uma extensão aproximada de 19 km desde a entrada do reservatório até sua foz. Seus afluentes são os rios Taiaçupeba Mirim, Balainho e Doce.

O reservatório de Taiaçupeba está incluso na sub-região Alto Tietê/cabeceiras do Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT), localizado na porção leste do Planalto Paulistano a 746 metros de altitude, entre os municípios de Suzano e Mogi das Cruzes.

A represa possui classificação 3, considerada pela SABESP, de acordo com a resolução CONAMA nº 20/86, com águas destinadas ao abastecimento público, após tratamento convencional. A **Figura 12** ilustra a qualidade das águas do estado de São Paulo, podendo ser observado o Sistema Alto Tietê, como classificação boa.

A barragem concluída em 1979 e construída com a finalidade de amortecer as vazões e enchentes do rio Tietê, compõe hoje um dos mais importantes mananciais de abastecimento da região.

Na **Figura 13** observa-se a carta topográfica da área de estudo.

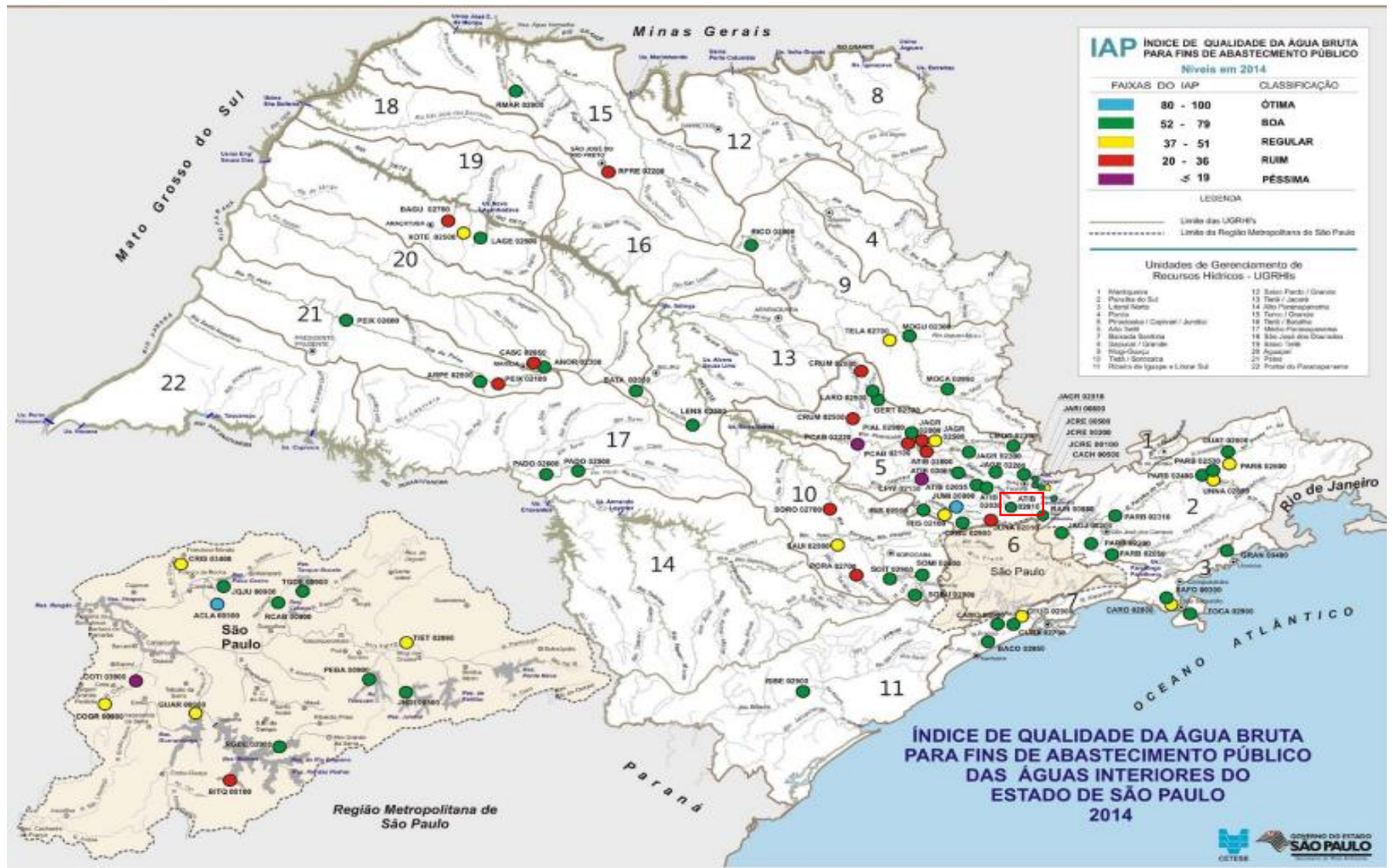


Figura 12- Índice de Qualidade da água bruta do Estado de São Paulo. Destaque em vermelho para o Sistema Alto Tietê. Fonte: CETESB (2015)

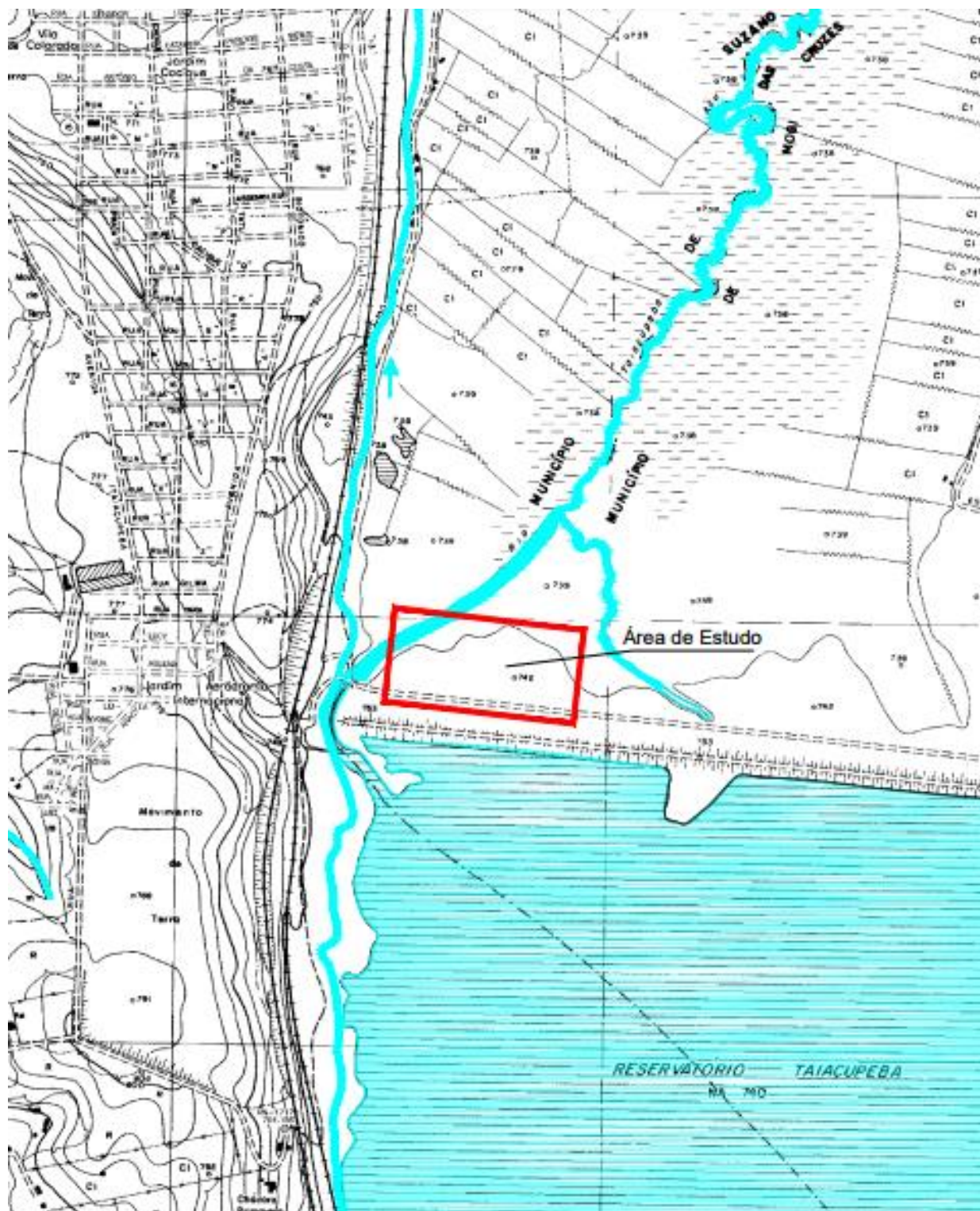


Figura 13- Carta Topográfica Fonte: EMPLASA (1995).

Pluviometria da área de estudo

No período de estiagem os corpos hídricos possuem menos água para dos compostos prejudicando à dispersão dos poluentes. A estiagem observada entre o final de 2013 e ao longo de todo o ano de 2014 trouxe consequências para o meio ambiente como um todo, prolongando a estação seca neste ano.

Conforme Muchimbane (2016), as coletas de água subterrânea e superficiais foram realizadas em duas campanhas de amostragem: a primeira no mês de abril de 2014, se correspondendo ao final do período chuvoso e a segunda no mês de novembro do mesmo ano, se correspondendo ao final do período seco.

A finalidade da amostragem em dois períodos distintos foi avaliar a variação temporal dos parâmetros analisados, a fim de se observar se a concentração dos mesmos atua de forma contínua ou intermitente de acordo com o regime de chuvas.

Analisando-se a extensa série histórica de dados de chuva da UGRHI 6, a qual a área de estudo pertence, verifica-se que 2014 foi o 5º ano mais seco desde o início das observações em 1879 (CETESB, 2015).

A **Figura 14** apresenta os dados de precipitação pluviométrica mensais da UGRHI (Alto Tietê) referentes a 2014 em comparação com a média histórica de 1879-2013 e a **Figura 15** apresenta os dados acumulados de chuva entre 2013 e 2015 em relação à média histórica dos sistemas de abastecimento de água de São Paulo.

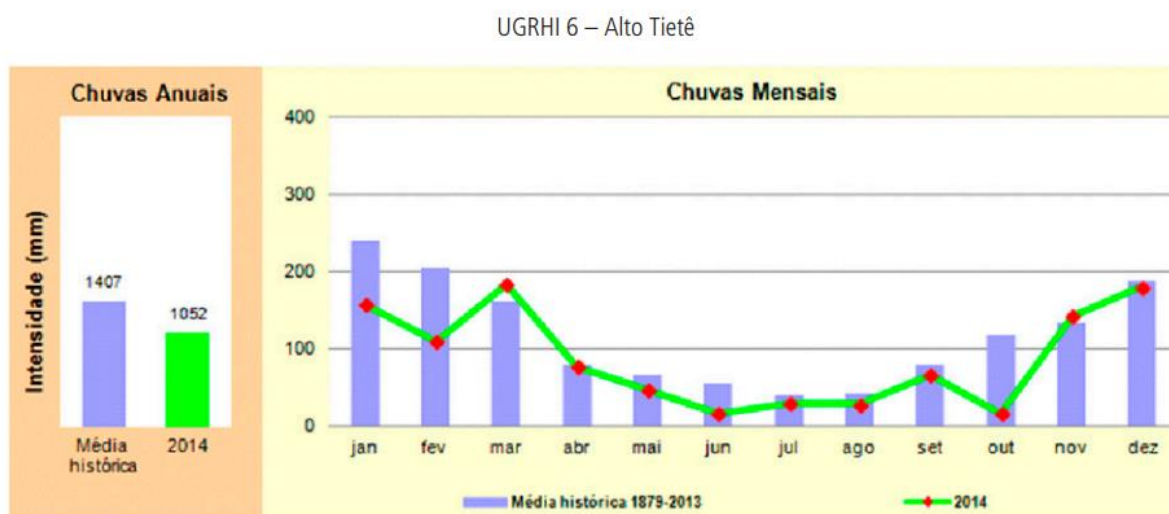


Figura 14 - Precipitação pluviométrica mensal (2014) em relação à média histórica (1879-2013).

Fonte: CETESB (2015).

Precipitação pluviométrica nos sistemas de abastecimentos de São Paulo (mm)

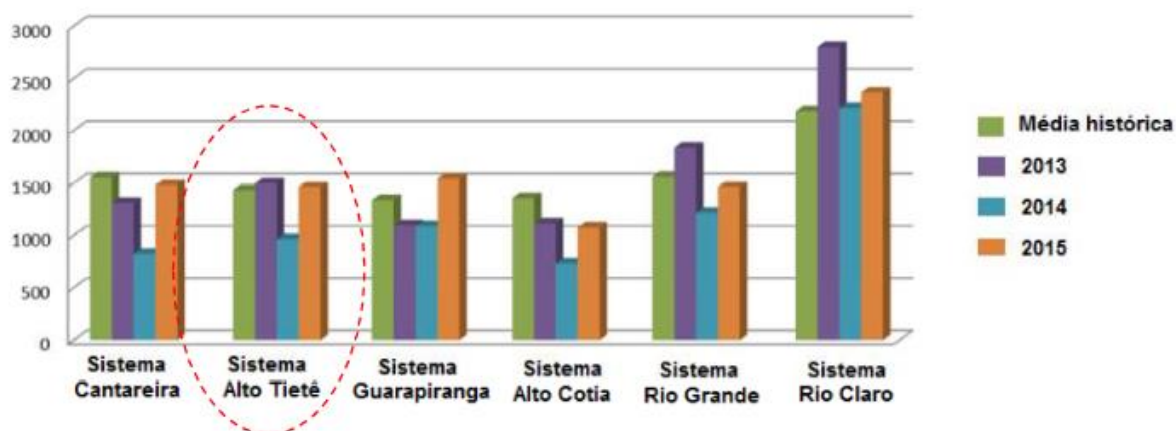


Figura 15- Dados de precipitação pluviométrica (mm) de 2013 a 2015 em relação à média histórica nos sistemas produtores de água da Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: Muchimbane (2016).

Na **Figura 15** acima observa-se baixos índices de precipitação em 2014 quando comparados a média histórica e aos anos de 2013 e 2015, em especial para o Sistema Alto Tietê, ao qual a ETA Taiapuêba integra, indicando índices anômalos de precipitação neste período.

A influência da ocorrência de chuvas na qualidade das águas é apresentada na **Figura 16**, por meio de comparações das distribuições das faixas de qualidade das águas superficiais, nos períodos de maior (outubro a março) e menor precipitação (abril a setembro) de chuvas.

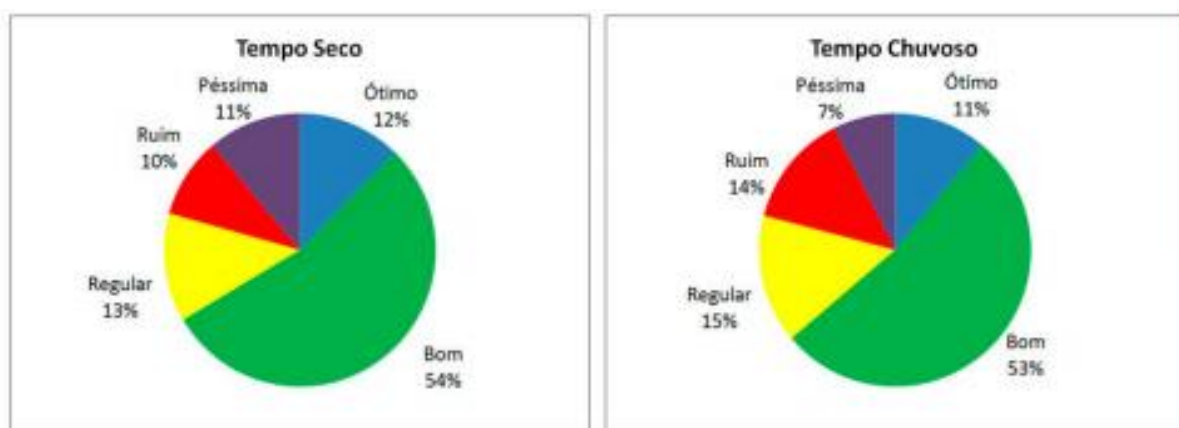


Figura 16- Distribuição espacial da qualidade das águas superficiais em relação aos períodos seco e chuvoso em 2014. Fonte: CETESB (2015).

Em 2014 observou-se um padrão simétrico em relação aos índices de qualidade das águas superficiais (IQA) comparando-se os períodos seco e chuvoso, o que pode ser explicado pela redução da precipitação ocorrida neste ano. Essa semelhança é mais proeminente quando é considerado a somatória das categorias Ótima, Boa e Regular, cuja somatória nos dois períodos foi exatamente a mesma (79%), realçando o caráter atípico da estação chuvosa neste ano.

Portanto, para a análise dos resultados obtidos neste estudo deve-se considerar a questão da variação pluviométrica anômala ocorrida em 2014 em relação à média histórica e sua correlação com a dispersão de poluentes no aquífero, possivelmente impactados pela menor lixiviação dos componentes presentes no meio para à água subterrânea.

Histórico da deposição de lodo na ETA Taiapuêba

A produção de água tratada na estação gerava em 2006 cerca de 3 litros de lodo para cada metro cúbico de água tratada, sendo que a partir de 2008, com melhorias no processo, diminuíram a produção para 0,8 litros de lodo por metro cúbico (m³) tratado. Em 2012, estimou-se 360 t/mês de média de geração de lodo na ETA Taiapuêba (MUCHIMBANE, 2016).

Entre os períodos de 1992 e 2004, o lodo gerado pela ETA Taiapuêba foi descartado no reservatório à jusante da captação da ETA. Por demanda da CETESB, no ano seguinte, o lodo anteriormente lançado no reservatório foi parcialmente coletado, sendo que parte foi levado a tratamento juntamente com o lodo gerado nos decantadores para o sistema de adensamento e destinação do lodo (SADL), sendo este material encaminhado posteriormente para estufas cobertas (denominadas leiras de secagem, para redução de aproximadamente 50% do volume do lodo) e, após esta etapa, estocado em células de aterro como passivo ambiental da SABESP. Desde 2011, a SABESP implantou um sistema de células para disposição final do lodo gerado, localizado na própria ETA, utilizando tecnologia de disposição aprovada pela CETESB. Tais células consistem em leitos de secagem natural escavadas no próprio terreno, que recebem uma cobertura de uma manta impermeabilizante (PEAD) e geotêxtil duplo, impedindo deste modo a infiltração do percolato no solo (MUCHIMBANE, 2016).

Conforme descrito por Muchimbane (2016), uma segunda parte do lodo ainda permanece enterrado em ensacadeiras no interior do lago sendo que parte foi retirada e acumulada em diques, sem seguimento de norma ambiental de destinação, na área ao lado do vertedouro da barragem, formando deste modo, grandes depósitos de lodo acumulado; caracterizando a área avaliada neste estudo (Figura 17).

É possível observar a área em que o lodo está depositado através da diferença de vegetação em relação ao seu entorno, apresentando vegetação pouco desenvolvida na área de deposição do lodo, em comparação à área ao redor.

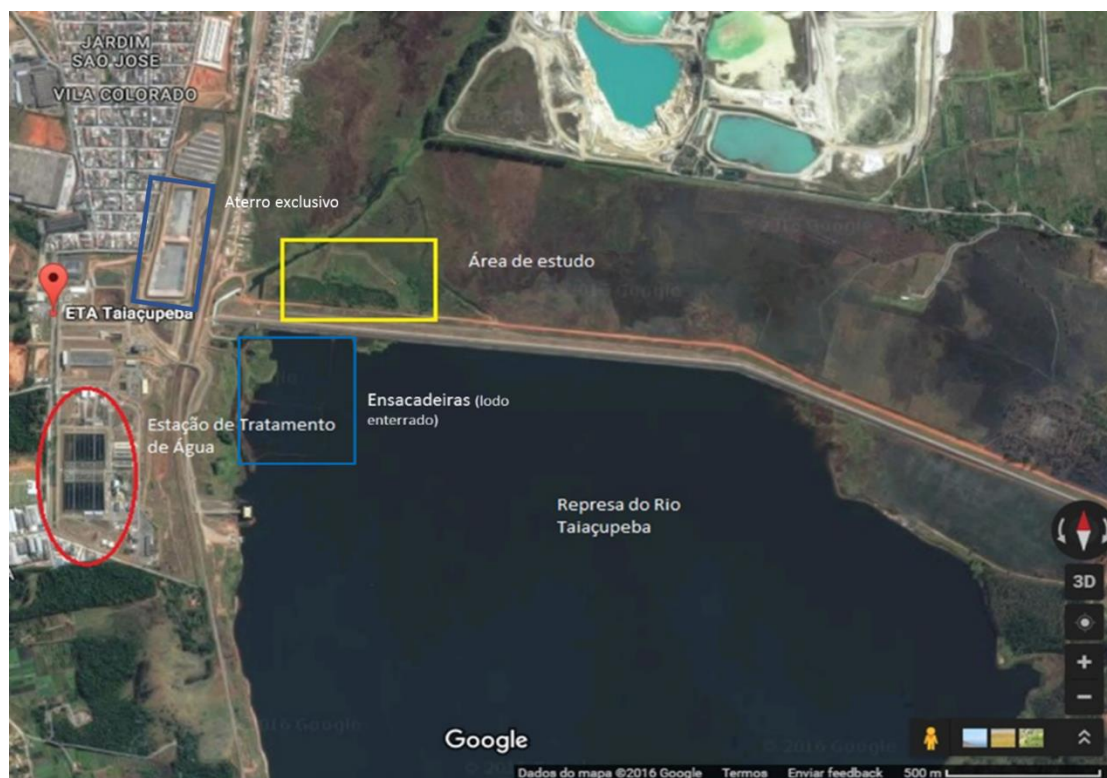


Figura 17 - Localização da área de estudo Fonte: *Google maps* modificado (2016).

Dados obtidos na área de estudo

Conforme descrito anteriormente, o presente estudo utilizou os dados parciais da tese de doutorado intitulada “*Avaliação da influência da disposição de lodo gerado por estação de tratamento de água (ETA) sobre a qualidade do solo e da água subterrânea na área da barragem Taiapuêba, Suzano, SP*”, realizada por Muchimbane (2016), sendo apresentados a seguir.

O poço F6 foi instalado fora da área de estudo, às margens do antigo leito do rio Taiaçupeba Mirim, sem influência do lodo (área de controle). Fora dos diques em que foi depositado resíduo, foram instalados ainda os poços F5a, F7 e F16, sendo o F7 localizado na estrada de acesso aos diques, entre a área de estudo e o maciço da barragem, enquanto que o poço F16 situou-se em cota aproximadamente 1,5 metros abaixo da disposição do lodo (MUCHIMBANE, 2016).

A localização dos poços de monitoramento é apresentada na **Figura 18**.



Figura 18- Localização dos poços de monitoramento. Detalhe em azul dos poços situados fora da área dos diques. Fonte: Muchimbane (2016).

Observa-se primeiramente material composto por silte arenoso a silte argiloso/argila siltosa de coloração castanho escuro, recobrindo o aterro, variando de 1 a 2,5 metros em sua porção mais espessa; em seguida, observa-se material vermelho com tons alaranjados (argila arenosa, silte argiloso/argila siltosa e areia siltosa) variando de 1 a 5 metros em sua porção mais espessa (F7) interdigitado com o lodo observado no aterro, que varia sua espessura entre 1 a 3 metros. Tal material pode ser observado nos poços F1, F2, F5a, F8, F9, F10, F11, F16 e na sondagem F3 e F4.

Abaixo deste material, observa-se material de textura predominantemente arenosa (areia siltosa/areia argilosa), presente nas seções filtrantes dos poços de monitoramento, provavelmente sendo caracterizado como um material condutivo dos compostos presentes na água subterrânea.

Adicionalmente, Muchimbane (2016) apresenta as análises de IVTF, coletadas nas amostras de lodo C2, C3 e D2 e adicionalmente nas amostras de resíduo F7, F8 e F10. Os espectros obtidos pela análise foram comparados ao espectro de uma amostra de poliacrilamida utilizada no processo de floculação/desidratação do lodo, buscando-se deste modo a identificação da presença de poliacrilamida nas amostras selecionadas.

Entre as amostras de lodo (C2, C3 e D2), observou-se um padrão semelhante entre as bandas características de poliacrilamida e as bandas de absorção do lodo, indicando que o polímero permanece como componente no resíduo final do processo de decantação.

As amostras coletadas no aterro foram selecionadas de modo a avaliar a presença de poliacrilamida em uma amostra fora do aterro em que foi depositado o lodo (F7), uma amostra da área com presença de lodo de modo secundário (F8) e uma amostra com presença predominante de lodo (F10).

As três amostras (inclusive a de fora do dique – F7) indicaram presença de poliacrilamida, através da comparação de seus espectros com o espectro característico do polímero, conforme apresentado na **Figura 19**, para os poços F7 e F10.

Conforme observado por Muchimbane (2016), a presença de poliacrilamidas em tais amostras corrobora a hipótese da permanência da mesma no lodo depositado no aterro, mesmo após todo o período anterior em que o mesmo permaneceu no fundo da represa de Taiacupeba.

Adicionalmente, é possível notar que mesmo uma amostra (F7) localizada fora do dique de deposição do lodo e que não foi observado presença de lodo em seu perfil de sondagem, apresenta poliacrilamida, indicando lixiviação deste material do dique de contenção em direção a represa (MUCHIMBANE, 2016).

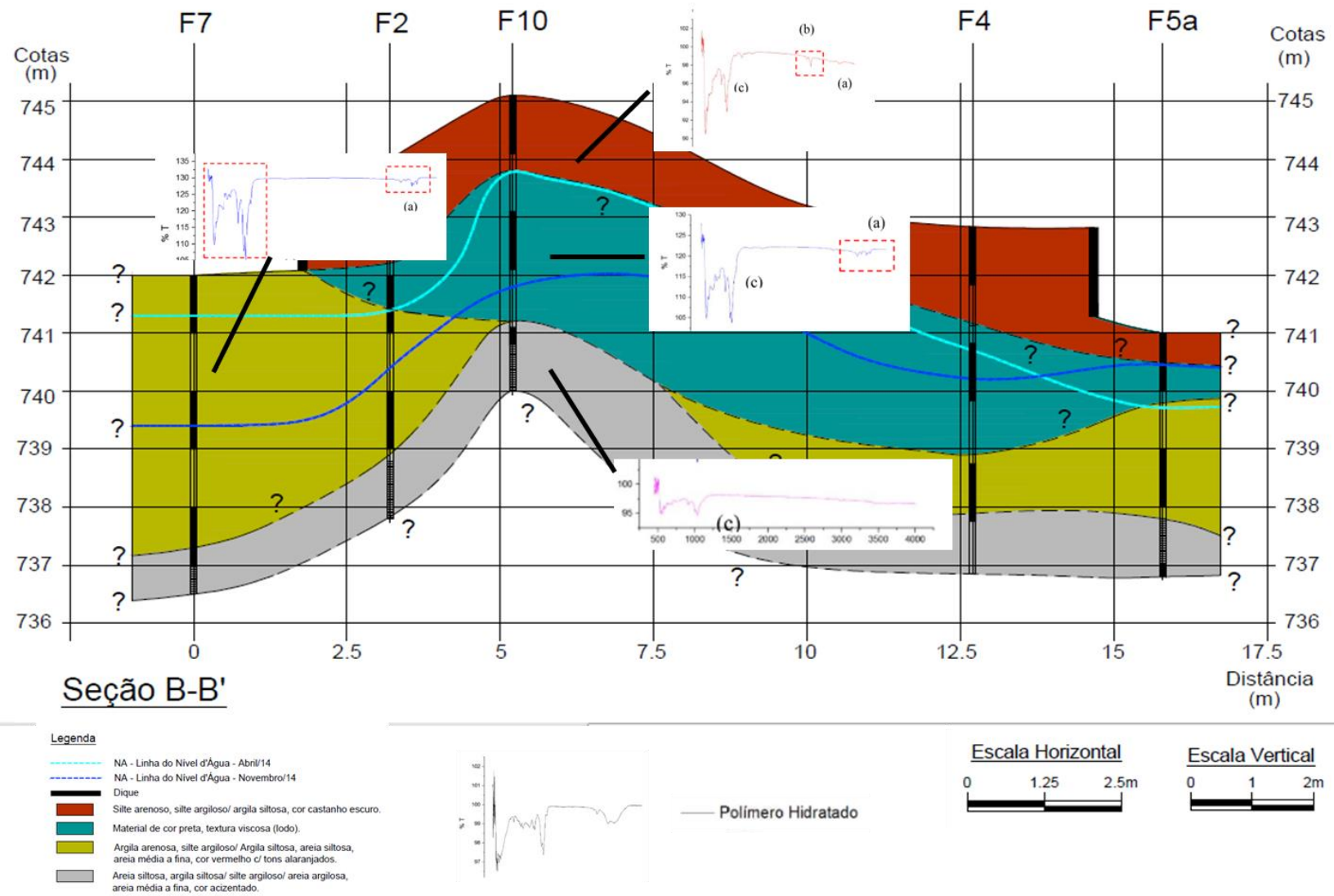


Figura 19- Seção lito-estratigráfica apresentando presença de poliácridamida no material presente no aterro (solo e resíduo) através dos espectros da análise de Infra-Vermelho (IVTF).

De acordo com Muchimbane (2016), as medições de nível d'água foram efetuadas através de transdutor, previamente às campanhas de amostragem, utilizando-se como referência a cota topográfica da superfície do tubo geomecânico dos poços, sendo as mesmas obtidas a partir da leitura de GPS.

A carga hidráulica foi calculada a partir da diferença entre a cota do tubo do poço de monitoramento e seu respectivo nível d'água, conforme a **Tabela 2**.

Tabela 2 – Dados de potenciometria da primeira e segunda campanha de amostragem (abril e novembro de 2014).

| Ponto | Coordenadas (UTM) | | Cota (m) | Profundidade (m) | N.A. (m) | Abril | Novembro | |
|-------|-------------------|-------------------|----------|------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
| | Latitude (sul) | Longitude (oeste) | | | | Carga hidráulica (m) | N.A. (m) | Carga hidráulica (m) |
| F1 | 7392833.00 | 368521.00 | 744 | 5,9 | 3,2 | 740,8 | 3,25 | 740,75 |
| F2 | 7392808.00 | 368738.00 | 744 | 6,2 | 2,62 | 741,38 | 3,46 | 740,54 |
| F5a | 7393014.00 | 368742.00 | 741 | 4 | 1,14 | 739,86 | 0,49 | 740,51 |
| F6 | 7392840.00 | 369217.00 | 741 | 3 | 0,56 | 740,44 | 0,58 | 740,42 |
| F7 | 7392759.00 | 368747.00 | 742 | 5,4 | 0,68 | 741,32 | 2,47 | 739,53 |
| F8 | 7392824.00 | 368769.00 | 748 | 4,6 | 1,99 | 746,01 | 3,62 | 744,38 |
| F9 | 7392821.00 | 368800.00 | 745 | 4,6 | 1,96 | 743,04 | 3,66 | 741,34 |
| F10 | 7392845.00 | 368752.00 | 745 | 5 | 1,43 | 743,57 | 3,02 | 741,98 |
| F11 | 7392846.00 | 368822.00 | 743 | 5 | 1,82 | 741,18 | 2,86 | 740,14 |
| F12 | 7392816.00 | 368655.00 | 744 | 5 | 1,94 | 742,06 | 3,12 | 740,88 |
| F13 | 7392850.00 | 368681.00 | 745 | 5 | 1,96 | 743,04 | 3,13 | 741,87 |
| F16 | 7392961.00 | 368637.00 | 740 | 3,65 | 0,14 | 739,86 | 0,48 | 739,52 |

Fonte: Muchimbane (2016).

De acordo com a **Tabela 2** observa-se de modo geral nível de água mais raso na campanha de abril/14 correspondente à campanha referente a maior intensidade pluviométrica e nível de água mais profundo na segunda campanha, refletindo um período de estiagem.

A exceção se dá no poço F5a em que apresenta nível de água mais raso na segunda campanha, ao contrário dos demais poços observados.

Na **Figura 20** e **21** a seguir, apresenta-se o mapa potenciométrico da área, referente às campanhas de abril e novembro de 2014, respectivamente, obtidos através da interpolação dos valores das cargas hidráulicas.

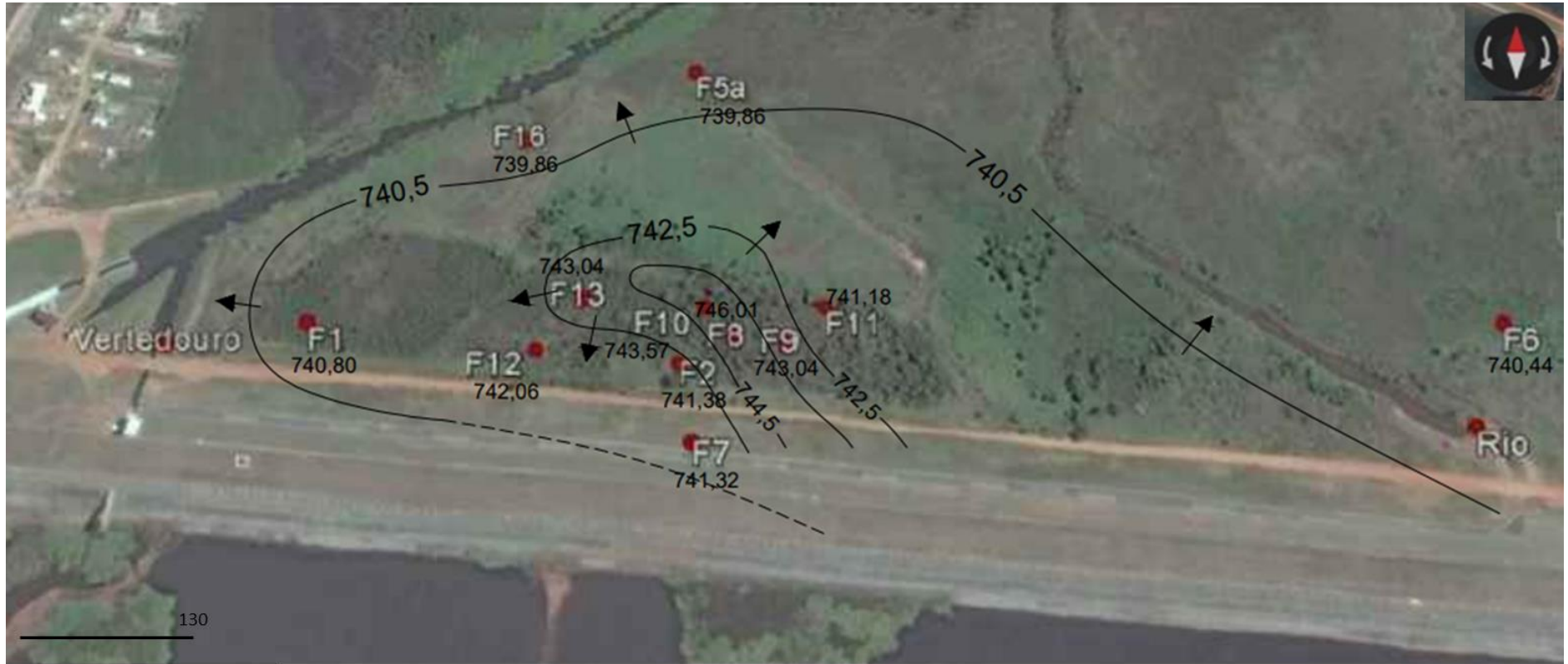
A configuração das linhas equipotenciais é divergente e radial, partindo do alto F8, em direção aos corpos hídricos.

Na **Tabela 3**, observa-se as concentrações em água subterrânea dos compostos amônio, nitrato e nitrito, obtidos na primeira e segunda campanha de amostragem nos poços de monitoramento da área de estudo.

Tabela 3 – Resultados de Nitrato, Nitrito e Amônio em Água Subterrânea

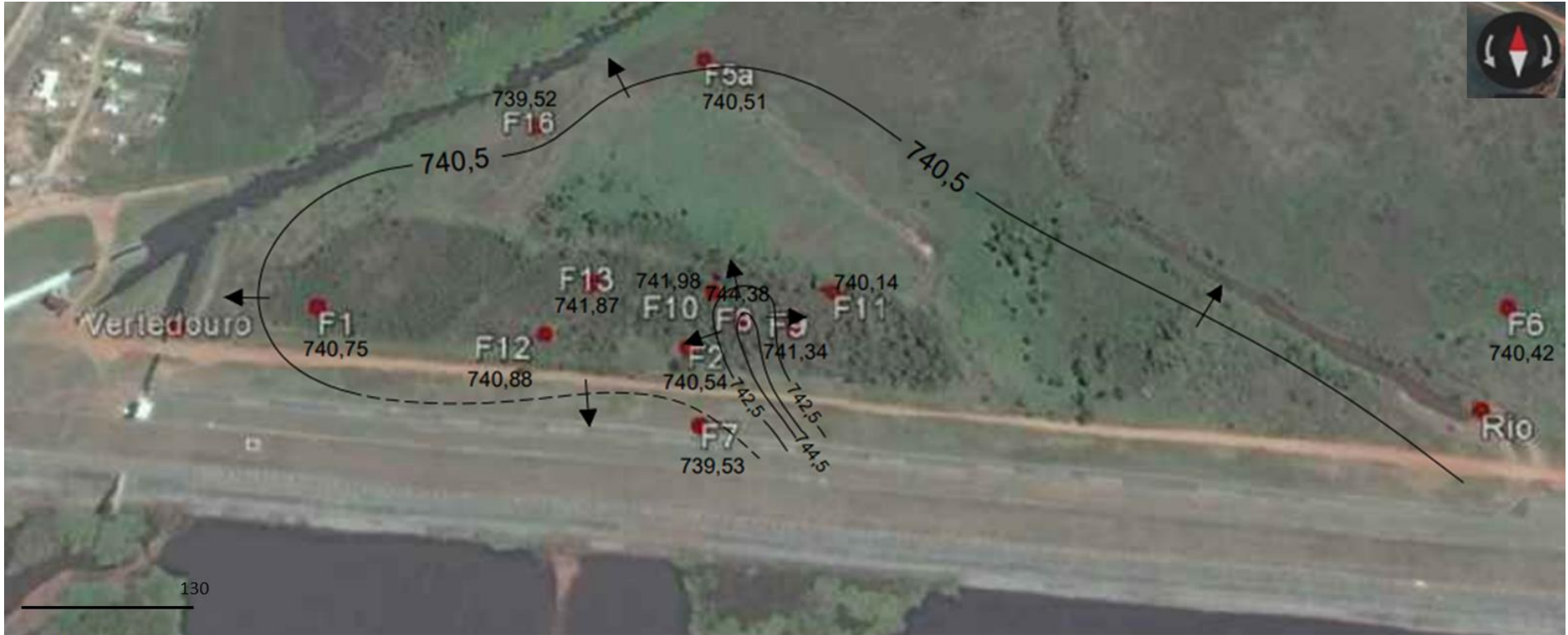
| Parâmetro Campanhas Unidade | Amônio | | Nitrato | | Nitrito | |
|-----------------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
| | Abril mg/L | Novembro mg/L | Abril mg/L | Novembro mg/L | Abril mg/L | Novembro mg/L |
| F1 | 15,430 | 9,002 | 0,750 | 0,340 | 0,005 | 0,001 |
| F2 | 24,430 | 56,584 | 0,250 | 0,930 | 0,040 | 0,009 |
| F5a | 2,160 | 2,704 | 0,950 | 0,390 | 0,013 | 0,002 |
| F6 | 5,610 | 0,315 | 0,350 | 1,880 | 0,006 | 0,730 |
| F7 | 56,190 | 23,148 | 0,730 | 0,860 | 0,007 | 0,005 |
| F8 | 40,240 | 7,073 | 0,770 | 0,380 | 0,030 | 0,003 |
| F9 | 555,430 | 25,720 | 0,300 | 3,850 | 0,050 | 0,210 |
| F10 | 123,430 | 87,448 | 10,000 | 21,160 | 0,090 | 0,070 |
| F11 | 2.102,140 | 64,300 | 122,340 | 36,260 | 1,170 | 0,020 |
| F12 | 536,140 | 36,008 | 0,580 | 4,600 | 0,040 | 0,005 |
| F13 | 405,000 | 113,168 | 0,490 | 0,270 | 0,030 | 0,009 |
| F16 | 0,040 | 0,193 | 0,310 | 0,130 | 0,014 | 0,030 |

Fonte: Muchimbane (2016).



- LEGENDA
- F12 Poço de Monitoramento
 - Linhas Equipotenciais
 - Sentido de Fluxo
 - 740,88 Carga Hidráulica

Figura 20- Mapa potenciométrico de abril de 2014.



LEGENDA





-  F12 Poço de Monitoramento
-  Linhas Equipotenciais
-  Sentido de Fluxo
-  740,88 Carga Hidráulica

Figura 21- Mapa potenciométrico de novembro de 2014.

Os dados referentes aos parâmetros físico-químicos, obtidos durante a primeira e segunda campanhas de amostragem de água subterrânea são apresentados na **Tabela 4** a seguir.

Tabela 4 – Resultados físico-químicos estabilizados durante a amostragem por método de baixa vazão controlada das águas subterrâneas.

| Ponto | CE (mS/cm) | | pH | | T (°C) | | STD (ppm) | | Salinidade (%) | | OD (mg/L) | | Eh (mV) | |
|-------|------------|----------|-------|----------|--------|----------|-----------|----------|----------------|----------|-----------|----------|---------|----------|
| | Abril | Novembro | Abril | Novembro | Abril | Novembro | Abril | Novembro | Abril | Novembro | Abril | Novembro | Abril | Novembro |
| F1 | 372,5 | 367 | 5,96 | 5 | 21,51 | 23,2 | 186 | 184 | 0,18 | 0,17 | 7,14 | 1,29 | 8,9 | 90,65 |
| F2 | 638 | 669 | 5,89 | 5,7 | 24,88 | 23,9 | 319 | 334 | 0,31 | 0,32 | 0,3 | 1,48 | -18,9 | 58,44 |
| F5a | 171 | 80 | 5,63 | 4,4 | 21,45 | 26,8 | 85 | 40 | 0,08 | 0,04 | 0,9 | 2,54 | -1,1 | 127,56 |
| F6 | 96 | 96 | 5,77 | 4,7 | 20,15 | 22,08 | 48 | 48 | 0,05 | 0,04 | 0,84 | 0,70 | -22,7 | 116,11 |
| F7 | 509 | 569 | 6,22 | 5,6 | 21,83 | 21,9 | 255 | 285 | 0,25 | 0,28 | 1,99 | 0,13 | -24,4 | 64,1 |
| F8 | 429 | 420 | 5,53 | 5,4 | 21,22 | 21,9 | 215 | 210 | 0,21 | 0,2 | 0 | 1,07 | -2,4 | 75,34 |
| F9 | 857 | 485 | 5,86 | 5,2 | 23,65 | 22,4 | 429 | 243 | 0,42 | 0,23 | 0,01 | 0,96 | -6,8 | 83,27 |
| F10 | 767 | 622 | 5,78 | 5,4 | 21,72 | 21,1 | 384 | 311 | 0,38 | 0,3 | 0 | 0,44 | -11,2 | 76,18 |
| F11 | 745 | 449 | 5,9 | 5,5 | 21,69 | 20,8 | 373 | 225 | 0,36 | 0,22 | 0,65 | 0,55 | 0,6 | 67,11 |
| F12 | 532 | 559 | 6,08 | 5,6 | 20,26 | 19,7 | 266 | 280 | 0,26 | 0,27 | 0,23 | 0 | -6,1 | 66,32 |
| F13 | 492 | 605 | 5,55 | 5,9 | 22,64 | 20 | 246 | 302 | 0,24 | 0,3 | 0 | 0 | 19,3 | 54,62 |
| F16 | 185 | 139 | 6,1 | 4,4 | 21,17 | 22 | 92 | 69 | 0,09 | 0,06 | 1,36 | 2,41 | -15 | 123,5 |

Fonte: Muchimbane (2016).

4.3. Análise Estatística mediada pelo Diagrama de Caixa

No final dos anos 1970, TUKEY (1977) introduziu a EDA – *Exploratory Data Analysis* – para analisar dados que não seguem um modelo normal. A EDA dá ênfase à exploração original, com o objetivo de simplificar a descrição dos dados e obter uma visão mais profunda da sua natureza. A EDA explora os dados em nível preliminar, apresentando poucas (ou talvez nenhuma) hipóteses sobre os dados, apresentando cálculos e gráficos relativamente simples, utilizando estatística descritiva e gráficos robustos que são quantitativamente distintos dos da estatística clássica, gerando produtos baseados nos próprios dados e não em modelos de distribuição, como a normal, por exemplo.

A EDA consiste em um conjunto de estatísticas descritivas e principalmente ferramentas gráficas que visam ganhar o máximo de informações e estrutura sobre os dados, definindo várias significativas, determinando *outliers* e anomalias, que são um dos objetivos principais da interpretação de dados geoquímicos, fornecendo subsídios para interpretação dos mesmos.

O diagrama *bloxplot* (ou diagrama de *Box e Whisker*) possui como principais vantagens a apresentação da distribuição dos dados (como locação central, assimetria, *outliers*), ser um método robusto de definição do *cut-off* para *outliers* que podem afetar parâmetros estatísticos na análise clássica, como média, desvio padrão e outros, não assumindo nenhum modelo particular estatístico para ajuste dos dados, evitando a necessidade de transformação dos mesmos.

A caixa central inclui 50% dos dados centrais, as *whiskers* mostram a amplitude dos dados, isto é, a diferença entre os valores máximo e mínimo; a simetria é indicada pela caixa e pelos *whiskers* e pela localização da tendência central. Os valores que se distanciam do restante do conjunto de dados se chamam dispersos ou *outliers*.

O diagrama boxplot apresenta vantagens quanto a identificação de valores extremos: os quartis superior e inferior, frequentemente referidos como *hinges*, definem a caixa central, que contém aproximadamente 50% dos dados. O *inner fence* é definido como uma caixa estendida por 1,5 vezes o comprimento da caixa em direção ao máximo e ao mínimo. Os valores que estão nos extremos das *inner fences* são os *whiskers*. Quaisquer valores fora do intervalo das *whiskers* são definidos como *outliers*. Valores além de três vezes (para mais ou para menos) a

largura da *hinge* acima ou abaixo da superior ou da inferior são definidos como *far outliers*, isto é, valores não usuais para o conjunto de dados.

4.4. Modelo computacional *Bioscreen*

Conforme descrito por NEWELL *et al.* (1997), o software *Bioscreen* é baseado na solução analítica de Domenico (CLEARY, 1991) para modelo de transporte de soluto, e tem a habilidade para simular tridimensionalmente o transporte de hidrocarbonetos dissolvidos considerando os processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação (decaimento de primeira ordem e reação instantânea), considerando as reações de decaimento aeróbico e anaeróbico.

O modelo original assume uma penetração vertical unidimensional do contaminante, orientada perpendicularmente da fonte para o fluxo de água subterrânea, visando simular o vazamento de compostos orgânicos movendo-se segundo o fluxo de água subterrânea.

Uma das soluções analíticas mais usadas para representar o transporte de contaminantes em meios porosos saturados é a equação de Domenico (DOMENICO, 1987).

$$C(x,y,z,t) = C_0 \frac{1}{8} \exp \left\{ \frac{x}{2\alpha_x} \left[1 - (1 + 4\lambda\alpha_x / v)^{1/2} \right] \right\} \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt(1 + 4\lambda\alpha_x/v)^{1/2}}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right] \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{(z + Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{(z - Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \quad \text{EQ. (1)}$$

Onde:

C_0 = concentração na fonte no tempo $t=0$ (mg L⁻¹)

x = distância horizontal a fonte ao ponto de medida

y = distância da linha central da fonte ao ponto de medida

z = distância vertical da superfície do terreno ao ponto de medida

Y = espessura da fonte

Z = altura da fonte

α_x = dispersividade longitudinal

α_y = dispersividade transversal

α_z = dispersividade vertical

λ = coeficiente de decaimento de primeira ordem do contaminante dissolvido.

Neste software, a solução de Domenico é adaptada para promover a representação de três tipos de modelos:

- **Transporte do soluto sem decaimento.** Este modelo é apropriado para prever o movimento de solutos conservativos (não degradáveis) semelhantes ao cloro. Os mecanismos de atenuação natural considerados serão: dispersão na direção longitudinal, transversa, vertical, assim como a adsorção de contaminantes na matriz do solo.
- **Transporte do soluto com processo de biodegradação com decaimento de primeira ordem** (simples, mas com aproximação do parâmetro global). Com este modelo, a razão de degradação do soluto é proporcional à sua concentração. Altas concentrações levam a altas razões de biodegradação.
- **Transporte do soluto com reação de biodegradação.** A biodegradação de compostos inorgânicos em água subterrânea utilizando a reação de 1ª ordem de decaimento considera os aceptores de elétron, sendo incorporados à equação de reação instantânea no modelo de transporte, sendo a forma em que se baseia o modelo de reação instantânea do *Bioscreen*.

O software *Bioscreen* utiliza mecanismos de transporte para o cálculo dos modelos de decaimento, sendo denominados como Hidrogeologia (que utiliza o fenômeno de advecção), Dispersão, Adsorção (denominada como sorção, que possui um conceito mais amplo) e biodegradação (que considera o tempo de meia vida de degradação do composto ou as concentrações dos aceptores de elétrons observadas na área).

O modelo permite comparar três diferentes modelos de transporte: por ausência de degradação; degradação de primeira ordem (segundo a meia-vida do composto), através da equação da solução de transporte de Domenico, e a "degradação instantânea", a qual representa o modelo de degradação no qual o contaminante é biotransformado a partir dos aceptores de elétrons disponíveis. Essa biodegradação é estimada a partir do conteúdo de aceptores e do contaminante.

O modelo é projetado para simular biodegradação tanto através de reações aeróbicas como anaeróbicas. Na presença de oxigênio dissolvido e um substrato

orgânico, os microorganismos de metabolismo aeróbico vão predominar sobre os anaeróbicos. Entretanto, o oxigênio disponível vai ser rapidamente consumido no interior da pluma de contaminação, convertendo estas áreas em zonas anóxicas. Nestas condições, bactérias anaeróbicas passarão a se utilizar de outros aceptores de elétrons para metabolizar a pluma de contaminantes dissolvida.

4.4.1. Aplicação do modelo computacional Bioscreen

Visando a apresentação da cinética da degradação em primeira ordem do íon amônio observados na área de estudo, foi utilizada a modelagem matemática para o seu transporte e degradação, através do software Bioscreen Natural Decision Support System (Version 1.4) (NEWELL et al., 1997).

Para a modelagem são utilizados resultados de propriedades do aquífero (gradiente, condutividade hidráulica e porosidade), os resultados analíticos do íon amônio observado nas amostras de água subterrânea (concentrações dos pontos F13 e F16, para avaliação das concentrações de dentro para fora do dique), a dimensão da pluma e de suas fontes (comprimento máximo e espessura da pluma em pés e massa liberada na fonte) e os aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato, ferro e sulfato), para ambas campanhas de monitoramento (abril e novembro de 2014).

Os dados obtidos em campo e as variações nos dados de dispersão observadas da literatura para ajuste do modelo podem ser visualizados na **Tabela 5** a seguir, com os parâmetros já calibrados para a situação observada.

Para simulação do transporte de contaminante a proporção dos valores de dispersividade longitudinal, transversal e vertical foram obtidos a partir das equações 2, 3 e 4 (NEWELL et al., 1997).

$$\alpha_x = 0,10 L_p \quad \text{EQ. (2)}$$

$$\alpha_y = 0,10 \alpha_x \quad \text{EQ. (3)}$$

$$\alpha_z = 0,010 \alpha_x \quad \text{EQ. (4)}$$

A dispersividade teórica longitudinal pode ser estimada como um valor de 10% do comprimento da pluma, porém os valores de dispersividade foram ajustados no modelo a fim da calibração do mesmo, porém mantendo-se a proporção observada acima.

Adicionalmente, no modelo não foi considerado o fator de retardação no meio, sendo o mesmo ajustado para 1,0.

A potenciometria local indica um fluxo da água subterrânea referente aos pontos F13 ao F16 para o noroeste. A condutividade hidráulica e porosidade efetiva foram determinadas através da literatura, para texturas presentes em seção filtrante semelhantes (FEITOSA, 2008; DRISCOLL, 1987) e posteriormente foram calibrados. O fator de retardação (R) considerado foi igual a 1, o que significa velocidade dos contaminantes igual ao da água subterrânea.

Os dados referentes às concentrações dos compostos nitrogenados bem como dos aceptores de elétrons utilizados foram obtidos através de coletas das amostras em campo na área de estudo (MUCHIMBANE, 2016).

As **Figuras 22 e 23** apresentam a entrada dos dados já calibrados listados acima para a aplicação do modelo *Bioscreen*, para o composto amônio, nas campanhas de abril e novembro de 2014, respectivamente.

Tabela 5 – Dados utilizados na modelagem por *Bioscreen* para o composto amônio (abril e novembro de 2014)

| Parâmetros | Abril/14 | Nov/14 | Unidade | Fonte/Justificativa | |
|---|-----------------|----------|--------------|--|----------------------------|
| | Valor | Valor | | | |
| Condutividade Hidráulica | 2,5E-04 | | (cm/seg) | Feitosa et al. (2008) | |
| | 2,5E-06 | | (m/s) | | |
| Gradiente Hidráulico | 0,024462 | 0,018077 | adimensional | Dados referentes à área de estudo (MUCHIMBANE, 2016) | |
| Porosidade efetiva (Nef) | 0,2 | | adimensional | Driscoll (1987) | |
| Comprimento Máx. Estimado da Pluma de amônio (Pontos F13 a F16) | 426 | | (pés) | Dados referentes à área de estudo (MUCHIMBANE, 2016) | |
| | 130 | | (metros) | | |
| Delta Ferro Ferroso - Fe ²⁺ (F13-F16) | 18,950 | 34,300 | (mg/L) | | |
| Delta Sulfato - SO ₄ ²⁻ (F13-F16) | 66,290 | 7,160 | (mg/L) | | |
| Delta Nitrato como N (F13-F16) | 0,180 | 0,140 | (mg/L) | | |
| Delta Oxigênio Dissolvido (F13-F16) | -1,360 | -2,410 | (mg/L) | | |
| Delta Metano - CH ₄ (F13-F16) | 0 | 0 | (mg/L) | | Dado não coletado em campo |
| Espessura da fonte na Zona Saturada | 10 | 6,13 | (pés) | | |
| | 3,04 | 1,86 | (metros) | | |
| Concentração na área central da pluma de Amônio | 405,000 | 113,168 | (mg/L) | | |
| Massa na fonte de Amônio | 10 ⁶ | | (Kg) | Sem dados da fonte, sendo a massa superestimada | |

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System
 Air Force Center for Environmental Excellence | Version 1.4 | Keesler AFB | SWMU 66 | Run Name

1. HYDROGEOLOGY
 Seepage Velocity* Vs: 23,4 (ft/yr) or ↑
 Hydraulic Conductivity K: 2,5E-04 (cm/sec)
 Hydraulic Gradient i: 0,01808 (ft/ft)
 Porosity n: 0,2 (-)

2. DISPERSION
 Longitudinal Dispersivity* alpha x: 28,0 (ft)
 Transverse Dispersivity* alpha y: 2,8 (ft)
 Vertical Dispersivity* alpha z: 0,3 (ft) or ↑
 Estimated Plume Length Lp: 470 (ft)

3. ADSORPTION
 Retardation Factor* R: 1,0 (-) or ↑
 Soil Bulk Density rho: 1,5 (kg/l)
 Partition Coefficient Koc: 0 (L/kg)
 FractionOrganicCarbon foc: 0,0E+0 (-)

4. BIODEGRADATION
 1st Order Decay Coeff* ambda: 2,2E-1 (per yr) or ↑
 Solute Half-Life t-half: 3,10 (year)
or Instantaneous Reaction Model
 Delta Oxygen* DO: 2,41 (mg/L)
 Delta Nitrate* NO3: 0,14 (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe2+: 34,3 (mg/L)
 Delta Sulfate* SO4: 7,16 (mg/L)
 Observed Methane* CH4: 0 (mg/L)

5. GENERAL
 Modeled Area Length* L: 470 (ft)
 Modeled Area Width* W: 20 (ft)
 Simulation Time*: 20 (yr)

6. SOURCE DATA
 Source Thickness in Sat Zone*: 6,13 (ft)
 Source Zones:

| Width* (ft) | Conc. (mg/L)* |
|-------------|---------------|
| 20 | 0 |
| 20 | 0 |
| 20 | 113,168 |
| 20 | 0 |
| 20 | 0 |

 Source Halflife (see Help): >1000 (>1000 yr) 1st Order
 Inst. React. ↑
 Soluble Mass: 1000000 (Kg)
 In Source NAPL, Soil

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

| Concentration (mg/L) | 113,168 | | | | | | | | | .193 | |
|------------------------|---------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Dist. from Source (ft) | 0 | 47 | 94 | 141 | 188 | 235 | 282 | 329 | 376 | 423 | 470 |
| | 0 | 47 | 94 | 141 | 188 | 235 | 282 | 329 | 376 | 423 | 470 |

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:
 RUN CENTERLINE | RUN ARRAY | Help | Recalculate
 View Output | View Output
 Paste Example Dataset
 Restore Formulas for Vs, Dispersivities, R, lambda, other

Data Input Instructions:
 1. Enter value directly...or
 2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).
 Variable* → Data used directly in model.
 20 → Value calculated by model. (Don't enter any data).

Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3
 View of Plume Looking Down
 Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells
 If No Data Leave Blank or Enter "0"

Input | Centerline Output | Plume Output | dlqDensity | ⊕

Figura 23– Dados calibrados utilizados na modelagem - Amônio (nov/2014)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como principais resultados apresentados, podemos listar:

- Elaboração de Modelo Conceitual da degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados, através de levantamento bibliográfico;
- Validação do Modelo Conceitual elaborado através de dados observados na área de estudo de caso (MUCHIMBANE, 2016);
- Apresentar a cinética de degradação em primeira ordem do íon amônio observada na área do estudo de caso, através do modelo computacional Bioscreen.

5.1. Modelo Conceitual da degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados

O modelo conceitual envolve uma série de hipóteses, simplificações e suposições que devem ser assumidos e confirmados durante todo o projeto por meio de testes e comparação com os dados obtidos em campo, para testar a validade desse modelo e determinar se ele é ou não uma representação satisfatória da realidade do meio. Todas as premissas e interpretações feitas durante a elaboração do modelo conceitual devem ser claramente registradas e se o mesmo não fornecer uma boa interpretação da realidade então se faz necessário a coleta de mais dados e revalidação do modelo (ENVIRONMENTAL AGENCY, 2005).

Este capítulo trata dos conceitos teóricos, para elaboração de premissas preconizando um modelo conceitual, a serem aplicados em um estudo de caso, a fim de se testar se tais premissas podem ser aplicadas em uma área real de estudo em que se observa presença de poliacrilamida (com a sequente liberação do radical amida) e compostos nitrogenados (amônio, nitrato e nitrito), a fim de obter-se a correlação entre os mesmos e a influência dos dados ambientais em suas reações.

5.1.1. Degradação das poliacrilamidas (PAM) em íons amônio e compostos nitrogenados

Conforme já apresentado no capítulo anterior, a partir da literatura revisada, a biodegradação de poliacrilamidas sob a influência da interação microbiana produz mudanças na estrutura do polímero. O nitrogênio (amida) tem se mostrado suscetível à degradação microbiana formando um resíduo de ácido acrílico e a liberação de NH_4^+ .

Ramsden et al. (1987) discutiram a degradação de poliacrilamidas através da ação dos radicais hidroxila. Seus resultados sugerem que radicais hidroxila formados na presença de oxigênio dissolvido podem causar a cisão da cadeia de poliacrilamida e uma redução no peso molecular do polímero, sendo limitada à presença de oxigênio, liberando durante a cisão, íons de amônio.

Portanto, a presença do íon amônio pode estar relacionada a reação do radical amida, através tanto de sua degradação por meio microbiano quanto a cisão através da presença de oxigênio dissolvido no meio.

A transformação de compostos de nitrogênio pode ocorrer através de vários mecanismos, incluindo fixação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, redução dissimilatória e anamox.

A seguir serão apresentados os principais processos observados durante o ciclo do nitrogênio.

Amonificação

Em condições anóxicas, as bactérias heterotróficas quebram a matéria orgânica do solo e produzem NH_4^+ , visto na forma generalizada da Equação 5 (KRESIC, 2007).



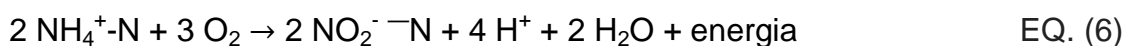
A concentração de NH_4^+ produzida pelo processo de amonificação é tipicamente baixo, devido à quantidade limitada de matéria orgânica presente na subsuperfície. Porém, em certos ambientes, grandes quantidades de matéria

orgânica enterrada podem deteriorar-se e causar níveis elevados de NH_4^+ na água subterrânea (LINDENBAUM, 2012).

Nitrificação

Os microorganismos envolvidos no processo de nitrificação são autótrofos quimiossintetizantes (quimioautótrofos), para os quais o gás carbônico é a principal fonte de carbono sendo a energia resultante obtida através da oxidação de um substrato inorgânico, como a amônia, a formas mineralizadas.

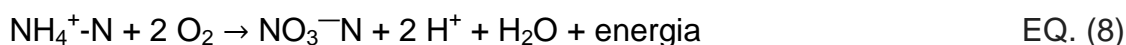
A nitrificação ocorre em condições oxidantes, em que NH_4^+ é oxidado para formar NO_3^- . Este processo ocorre quando bactérias como a do gênero *Nitrosomonas* (*Nitrobacteraceae*) convertem NH_4^+ para NO_2^- e, em seguida, oxidam NO_2^- a NO_3^- , como pode ser observado na Equação 6 (KENDALL, 1998).



A oxidação dos nitritos a nitratos apresenta-se principalmente pela atuação das bactérias, como as do gênero *Nitrobacter*, sendo expressa por:



A reação global da nitrificação é a soma das equações 6 e 7:



Nas reações 6 e 7 (bem como na reação global 8), observa-se:

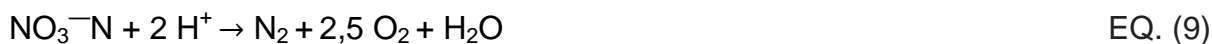
- Consumo de oxigênio livre, sendo geralmente atribuído como *demandada nitrogenada*;
- Liberação de H^+ , consumindo a alcalinidade do meio e possivelmente reduzindo o pH.

Conforme Barnes & Bliss (1983), a nitrificação está intimamente associada ao crescimento das bactérias nitrificantes.

A taxa de crescimento das bactérias nitrificantes, principalmente *Nitrosomonas*, é bem lenta e bastante inferior à das bactérias do gênero *Nitrobacter*, que possuem taxa de crescimento mais rápida, razão pela qual quase não há acúmulo de nitritos em relação a nitratos no sistema.

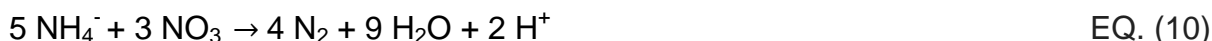
Desnitrificação

Em condições anóxicas (ausência de oxigênio associado a presença de nitratos), os nitratos são utilizados por bactérias heterotróficas como o acceptor de elétron em substituição ao oxigênio, sendo tal processo denominado desnitrificação. O íon nitrato, portanto, é reduzido a nitrogênio gasoso (N_2), segundo a equação:



Observa-se de acordo com a equação acima, liberação de oxigênio (a matéria orgânica pode ser estabilizada na presença de oxigênio) e consumo de H^+ , aumentando o pH e a capacidade do efeito tampão no meio.

A desnitrificação também pode ocorrer com óxidos de nitrato que podem atuar como oxidantes na reação:

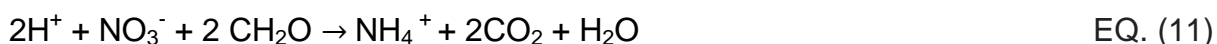


Essas reações foram originalmente observadas nos processos de tratamento de águas residuais (MULDER et al., 1995), mas recentemente foram demonstrados em solos e sedimentos e pode desempenhar importante papel no ciclo do nitrogênio natural (SCHMIDT et al., 2001).

Redução Dissimilatória de Nitrato para Amônio (DRNA)

Semelhante à desnitrificação, DRNA também envolve a redução de NO_3^- em condições anóxicas, mas NH_4^+ é produzido em vez de N_2 . Quando o excesso de NO_3^- é presente, a desnitrificação será o processo dominante da redução de NO_3^- .

Em ambientes com pouco NO_3^- disponível, mas onde o carbono ainda é acessível, o DNRA será o processo dominante de oxidação da matéria orgânica, podendo ser representado pela equação (ROBERTSON et al., 1996):



Uma distinção importante entre desnitrificação e DNRA é que a bactéria fermentativa que realiza DNRA é obrigatoriamente anaeróbia (HILL, 1996) e, portanto, não podem ocupar todos os nichos que os desnitrificadores podem (particularmente no solo ou na zona insaturada). Uma vez que o amônio ou nitrito gerado por DNRA é liberado de volta para um ambiente aeróbio, será rapidamente oxidado de volta ao nitrato ou absorvido pela vegetação.

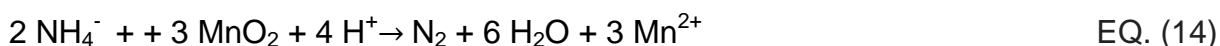
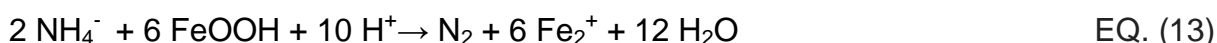
O DNRA raramente é considerado como uma redução dominante de nitrato em sistemas de águas subterrâneas, embora Bulger *et al.* (1989) observaram a ocorrência de DNRA em águas subterrâneas fluindo sob lagoas de estabilização de resíduos que descarregam águas residuais ricas em matéria orgânica.

Oxidação Anaeróbia de Amônio (anamox)

Sob condições anaeróbicas, NH_4^+ é oxidado e NO_2^- reduzido, podendo formar N_2 . Além da desnitrificação, o anamox é um dos poucos processos naturais que podem remover o nitrogênio da subsuperfície (CARSON, 2011):



A reação anamox também pode ocorrer na presença de óxidos de ferro e manganês, presentes abundantemente no meio, e consumo de H^+ , aumentando o pH e a capacidade do efeito tampão no meio.



As águas subterrâneas contendo amônio e nitrito e baixa disponibilidade de oxigênio têm o potencial de fornecer um ambiente ideal para o crescimento de bactérias anamox, porém na literatura não são obtidos muitos dados sobre o tema.

5.1.2. Fatores ambientais influentes na nitrificação

Os seguintes fatores ambientais influenciam a taxa de crescimento dos organismos nitrificantes e, como consequência, a taxa de oxidação da amônia:

- Temperatura
- pH
- oxigênio dissolvido
- potencial redox (Eh)

A seguir será discutido sobre cada um destes parâmetros.

Temperatura

A taxa de crescimento máxima dos organismos nitrificantes ($\mu_{\text{máx}}$) é significativamente afetada pela temperatura. De acordo com DOWNING (1978), o efeito da temperatura pode ser descrito por:

$$\mu_{\text{máx}(T)} = \mu_{\text{máx}(20\text{ }^{\circ}\text{C})} \cdot \theta^{(T-20)} \quad \text{EQ. (15)}$$

Onde:

$\mu_{\text{máx}(T)}$ = taxa de crescimento máxima a uma temperatura T (d^{-1})

θ = coeficiente de temperatura

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

O coeficiente de temperatura θ é reportado numa faixa de 1,08 a 1,13, sendo que o fator de 1,10, suportado por um grande número de dados, pode ser aplicado (BARNES & BLISS, 1983).

Deste modo, para cada aumento de cerca de 7°C na temperatura, a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes dobra e, de modo inverso, a cada

decréscimo em 7°C, implica na diminuição da taxa de crescimento das mesmas à metade.

Observa-se ainda, a ocorrência do processo de nitrificação na faixa entre 5° e 50°, porém estima-se a temperatura ótima entre 25° e 36°C (BARNES & BLISS, 1983).

pH

Conforme DOWNING (1978), a taxa de nitrificação apresenta-se na faixa ótima e aproximadamente constante entre 7,2 e 8,0. Abaixo de 7,2, $\mu_{\text{máx}}$ decresce com o pH segundo a seguinte relação:

$$\mu_{\text{máx(pH)}} = \mu_{\text{máx}} [1 - 0,83 (7,2 - pH)] \quad \text{EQ. (16)}$$

Onde:

$\mu_{\text{máx(pH)}}$ = taxa de crescimento máxima de bactérias nitrificantes para um dado pH (d^{-1})

$\mu_{\text{máx}}$ = taxa de crescimento máxima das bactérias nitrificantes no pH de 7,2 (d^{-1})

A equação 19 tem a faixa de validade do pH entre 6,0 e 7,2 (EPA, 1993).

É importante salientar que o próprio processo de nitrificação é responsável pelo decréscimo de pH, gerando como produto final íons H^+ . A diminuição do pH é função da capacidade tampão do meio ou da sua alcalinidade. Este aspecto pode ser de grande importância no desempenho do processo de nitrificação ou desnitrificação no meio, pois a mesma é dependente do pH.

Oxigênio Dissolvido (OD)

Oxigênio dissolvido é um fator limitante para ocorrência do processo de nitrificação. Observa-se que a concentração de OD crítica, abaixo da qual a nitrificação não ocorre, encontra-se em torno de 0,2 mg/L (BARNES & BLISS, 1983).

O efeito da concentração de OD sobre a ocorrência da taxa de crescimento específica das bactérias nitrificantes, pode ser representado também pela cinética de Monod, conforme:

$$\mu_{\text{máx}} = \mu_{\text{máx}} \cdot \left(\frac{OD}{K_o + OD} \right) \quad \text{EQ. (17)}$$

Onde:

OD = concentração de oxigênio dissolvido (mg/L)

K_o = coeficiente de saturação para o oxigênio (mg/L)

A nitrificação requer uma maior presença de oxigênio do que a remoção da matéria carbonácea, pois, em sua fase de absorção, que precede o metabolismo, pode-se armazenar energia de alguma forma até que o oxigênio se torne disponível novamente. Em contraste, a nitrificação termina no instante em que o oxigênio se reduz abaixo do nível crítico, retomando-se seu início rapidamente, tão logo o OD seja elevado no meio (**Figura 24**).

Neste cenário, pode-se incluir as bactérias anamox, que se reproduzem em condições anaeróbias, em que amônio é oxidado e nitrito reduzido liberando gás nitrogênio, em ambiente redutor. Adicionalmente, podem ser observados o íon amônio e óxido de manganês e hidróxido de ferro sendo oxidados a nitrogênio gasoso, consumindo íons H^+ no meio.

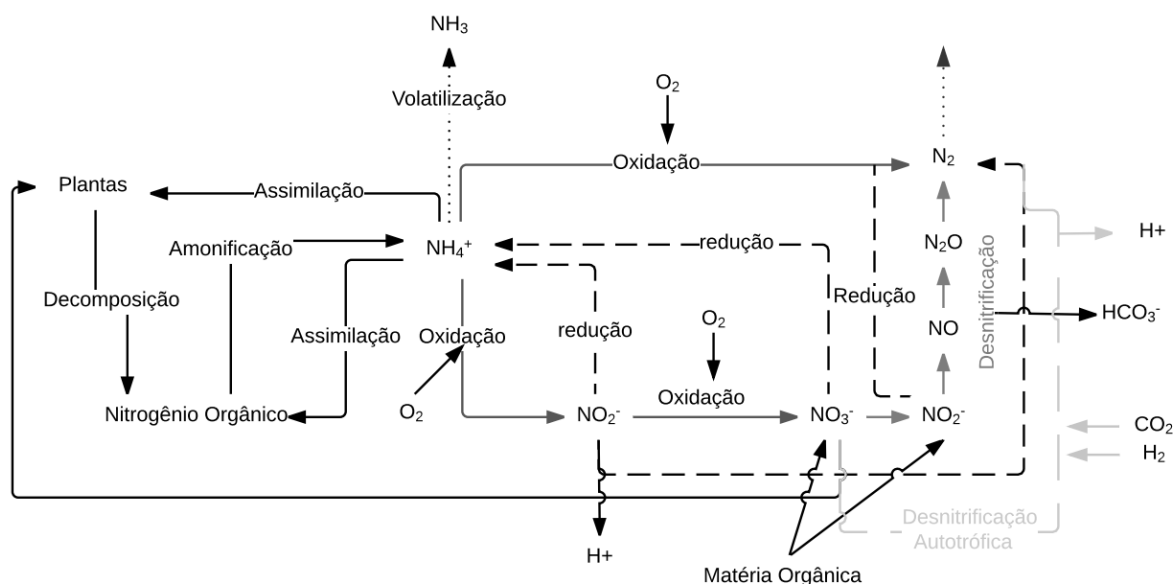


Figura 24- Principais rotas de transformação de nitrogênio. Fonte: Saeed & Sun (2012).

As bactérias nitrificantes e desnitrificantes não são prejudicadas por esta alternância de condições ambientais, de tal forma que, onde houver oxigênio dissolvido disponível, haverá formação de nitratos, e onde houver sua ausência, os mesmos serão reduzidos. (BARNES & BLISS, 1983).

Segundo Brady & Weil (2002), pode ocorrer microcosmos anaeróbios situados dentro de ambientes aeróbios, formados nos poros dentro de sedimentos de granulação fina. Quando o conteúdo de O_2 é muito baixo, o N_2 é o produto final da desnitrificação, porém a níveis variáveis, sendo formado N_2O .

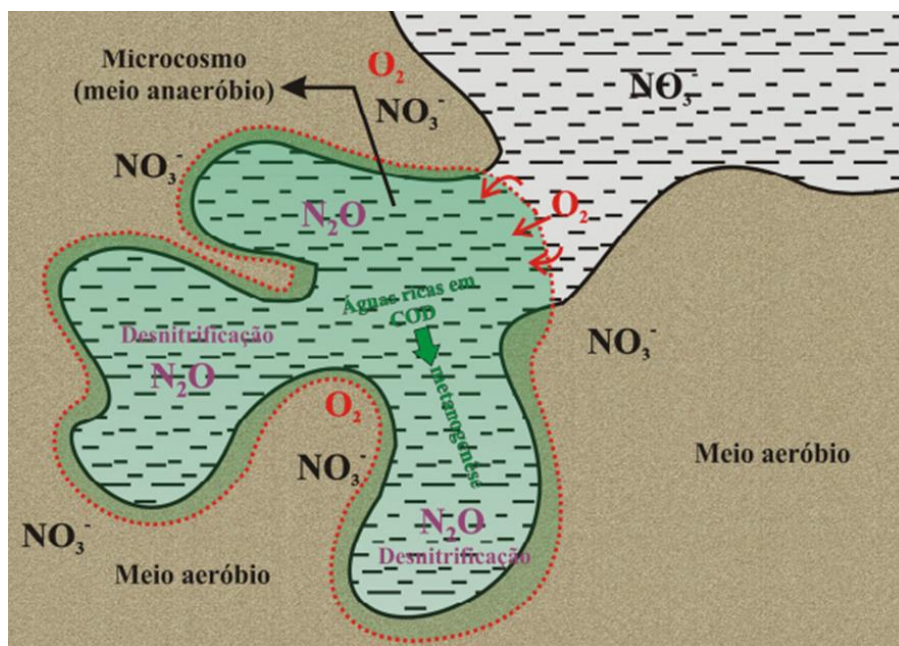


Figura 25 - Esquema do microcosmo anaeróbio formado em ambiente aeróbio (Brady & Weil, 2002)

Potencial redox (Eh)

Muitas reações de importância na natureza envolvem tanto elétrons como prótons, o que faz com que sejam governadas tanto pelo pH como pelo Eh. Dependendo destas duas variáveis, ferro, manganês, carbono, nitrogênio e enxofre, dentre outros elementos, podem alterar drasticamente sua mobilidade e, em alguns casos, a toxicidade num dado compartimento ambiental.

De acordo com Von Sperling (2016), a oxidação implica na perda de um ou mais elétrons da substância oxidada (na oxidação, a substância cede cargas negativas – elétrons – ao passar para um estado de oxidação mais elevado). A substância oxidada pode ser tanto a matéria orgânica quanto compostos inorgânicos reduzidos, sendo considerados ambos doadores de elétrons. O elétron retirado da molécula oxidada é transferido através de reações bioquímicas com o auxílio de enzimas a um outro composto inorgânico (agente oxidante), o qual recebe a

denominação de acceptor de elétrons, tendo como resultado seu estado de oxidação reduzido.

Tabela 6 – Aceptores de elétron típicos das reações de oxidação

| Condições | Processo | Aceptor de elétron | Forma do acceptor após a reação |
|------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Aérobias | Metabolismo aeróbio | O ₂ | H ₂ O |
| Anóxicas | Redução de nitratos (desnitrificação) | NO ₃ ⁻ | N ₂ |
| Anaeróbias | Redução de sulfatos (dessulfetação) | SO ₄ ⁻² | H ₂ S |
| | Metanogênese | CO ₂ | CH ₄ |

Fonte: Von Sperling, (2016)

Quando vários aceptores de elétron estão disponibilizados no meio, o sistema utiliza aquele que produz a mais alta quantidade de energia. Deste modo, o oxigênio dissolvido é utilizado primeiramente e após seu consumo, o sistema deixa de ser *aeróbio*. Com a presença de nitratos no meio líquido, os organismos que podem utiliza-lo na respiração passam a convertê-lo a nitrogênio gasoso (desnitrificação). Tais condições são denominadas como anóxicas (ausência de oxigênio dissolvido com presença de nitratos). Quando os mesmos se extinguem, observam-se condições anaeróbias estritas. Nestas, são utilizados os sulfatos (sendo reduzidos a sulfetos) e dióxido de carbono que passa a ser convertido em metano. Enquanto houver substâncias de maior liberação de energia, as inferiores não serão utilizadas (ARCEIVALA, 1981).

Por exemplo, o enxofre pode estar presente como o íon sulfato de mobilidade reduzida num ambiente óxido, e alterar sua mobilidade e toxicidade quando este mesmo ambiente passar para uma condição anóxida, na qual o sulfato poderá ser reduzido a sulfeto e eventualmente ao gás sulfídrico. O mesmo pode ser aplicado para nitrato e amônia, para os quais o número de oxidação do nitrogênio pode variar entre +5 e -3.

Conforme observado por Jardim (2014), os valores de potencial redox (Eh) medidos em sistemas naturais deverão se situar dentro dos limites mostrados no diagrama, o que possibilita apontar as espécies predominantes que devem ser encontradas na amostra investigada, muito embora nem sempre a cinética química permita que esta previsão ocorra, em especial em reações mediadas por micro-organismos.

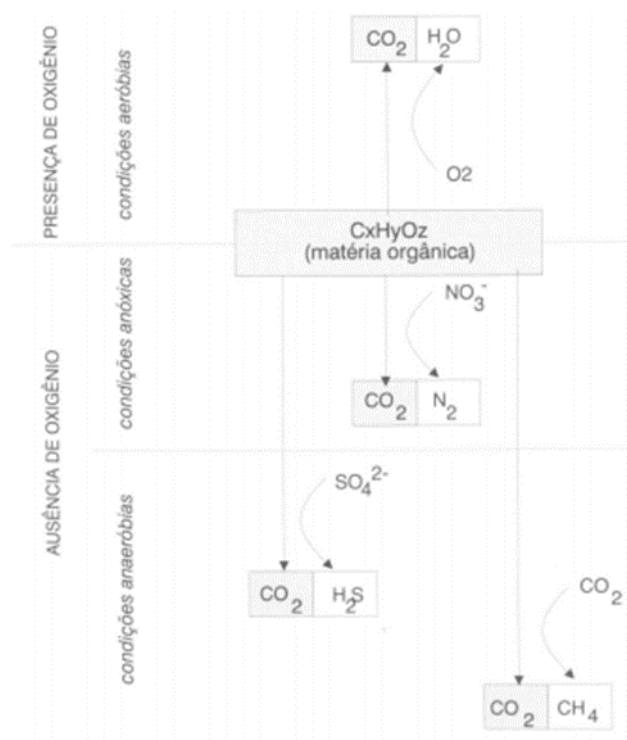


Figura 26- Principais rotas da decomposição da matéria orgânica na presença de diferentes aceptores de elétrons. Fonte: Lubberding (1995).

As reações de degradação são reações de oxi-redução (redox), envolvendo a transferência de elétron (oxidação - perda de elétron) de compostos orgânicos (contaminante) para o aceptor de elétron (redução - ganho de elétron). Oxigênio é o aceptor para o metabolismo aeróbico, enquanto nitrato (NO_3^-), íon férrico (Fe^{+3}), sulfato (SO_4^{2-}), e dióxido de carbono (CO_2) servem como aceptores para as alternativas para o metabolismo anaeróbico. Esta transferência de elétron libera energia que é utilizada na alimentação e crescimento das células microbianas. A energia bioquímica associada com a biodegradação alternativa pode ser representada pelo potencial redox dos aceptores alternativos. O potencial redox mais positivo é o mais energeticamente favorável à reação de degradação, porém deve-se levar em conta que organismos com metabolismo mais eficiente para crescer dominam sob os menos eficientes (BORDEN et al., 1995).

Dentro desta premissa, numa amostra de água natural a pH 7, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons quando o potencial redox medido está próximo (e acima) de + 400 mV. Quando o valor de Eh situa-se entre +100 e +300 mV, todo oxigênio deve ter sido consumido e os principais receptores de elétrons

serão respectivamente NO_3^- e Mn^{4+} , tendo como produtos mais abundantes nitrogênio e amônia, além de solubilizar o manganês na forma de Mn^{2+} .

Em condições mais anóxicas, variando entre 0 a -300 mV, por exemplo, os receptores de elétrons serão Fe^{3+} , depois SO_4^{2-} e finalmente a matéria orgânica e CO_2 , gerando como produtos de redução o íon ferro (II), sulfeto e metano, respectivamente.

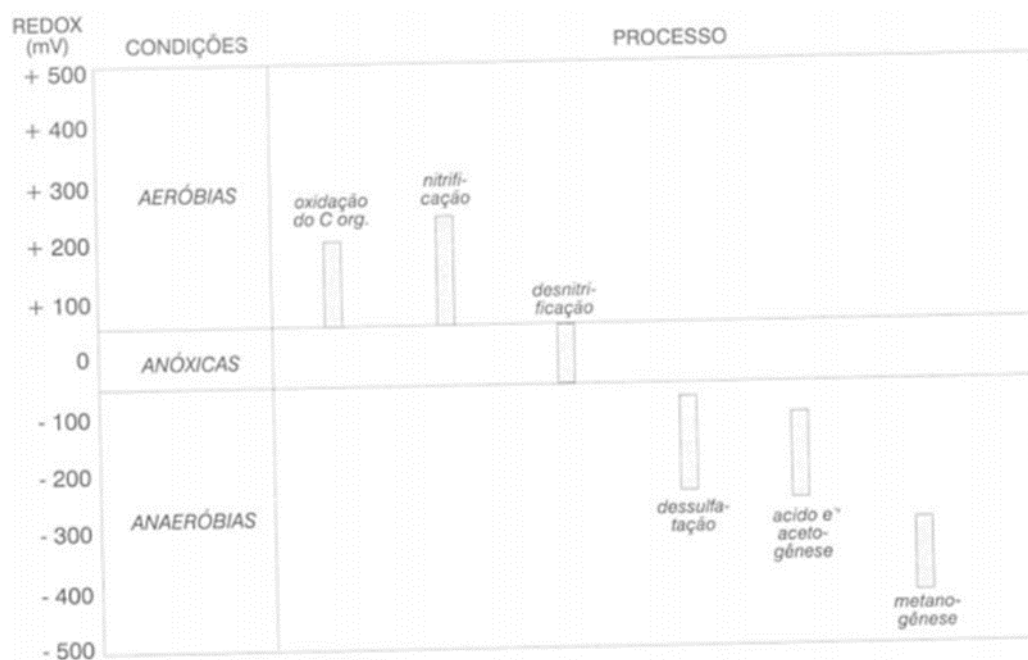


Figura 27- Processos de transformação em função do Potencial Redox Fonte: Eckenfelder & Grau (1992)

5.1.3. Influência do nível de água do aquífero nas concentrações dos compostos nitrogenados

Recarga foi definida como “a entrada de água disponibilizada na superfície do lençol freático, juntamente com o fluxo associado ao nível d’água dentro da zona saturada”. (FREEZE & CHERRY, 1979). A recarga de águas subterrâneas é uma componente chave em qualquer modelo de fluxo de águas subterrâneas ou transporte de contaminantes. A quantificação precisa das taxas de recarga é imprescindível para o gerenciamento adequado e sua proteção.

Pode-se utilizar as flutuações nos níveis de água subterrânea ao longo do tempo para estimar a taxa de recarga. Esta abordagem é denominada “flutuação do lençol freático” e é aplicável apenas à aquíferos não confinados (HEALY & COOK, 2002), sendo baseado na premissa de que o aumento dos níveis de água subterrânea em aquíferos não confinados são devido a recarga de água que chega ao lençol freático, pela infiltração de água através solo, podendo variar ao longo do tempo.

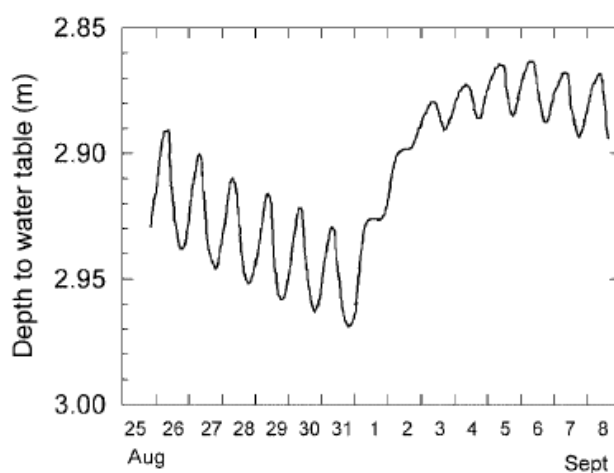


Figura 28– Variações do nível de água ao longo do tempo (Healy & Cook, 2002).

Normalmente, as taxas de recarga variam substancialmente dentro de uma bacia, devido a fatores como: elevação e inclinação, geologia e presença de vegetação. Deste modo, os poços de monitoramento instalados devem ser locados de forma que os níveis de água monitorados sejam representativos do aquífero analisado, como um todo (HEALY & COOK, 2002).

Segundo Paiva (2006), a principal fonte de recarga direta dos aquíferos é a chuva, que pode penetrar o solo diretamente, percolando para a zona saturada. A recarga dos aquíferos também pode ocorrer pela infiltração de rios, canais e lagos.

Dambrós (2013) em seu estudo sobre Recarga e flutuação do nível da água subterrânea em sub-bacias com floresta e campo nativo, concluiu que houve ralação entre a flutuação do nível freático e a precipitação pluviométrica.

Deste modo, estima-se que conforme haja recarga do aquífero, através da precipitação das chuvas, a espessura do aquífero livre se torne maior, ocorrendo maior dissolução dos íons e aumento da condutividade elétrica. Neste processo, pode ocorrer contato com alguma camada com resíduo (lodo) com presença de poliacrilamida, ocorrendo possivelmente lixiviação deste material para o aquífero, aumentando as concentrações dos íons amônio, que é subproduto da degradação do mesmo.

Deste modo, campanhas de amostragem realizadas logo após o período de chuvas (abril) tendem a apresentar maior quantidade de íons dissolvidos e maior concentração dos subprodutos de degradação da poliacrilamida (compostos nitrogenados) do que na campanha após período com baixa pluviometria, no inverno (novembro).

Além disso, pode ocorrer incremento de Oxigênio Dissolvido no aquífero, através da recarga do aquífero, alternando a disponibilidade de OD propiciando a ocorrência de meios predominantemente aeróbios, anaeróbios ou ambos (presença de microcosmos, como citado anteriormente) no meio.

5.1.4. Aplicação dos conceitos teóricos na elaboração do Modelo Conceitual

Através dos conceitos apresentados neste capítulo, apresenta-se o modelo conceitual a ser aplicado para a disposição de resíduo (lodos) dispostos em aterro, em área em que o resíduo (lodo) na qual a poliacrilamida está contida, se encontra abaixo do nível d'água (devido a grande parte das estações de tratamento disporem de seus resíduos próximo a própria estação, sendo que geralmente o nível de água se apresenta raso) estando sujeita a interações biológicas e químicas em meio aquoso.

São apresentados mecanismos de transporte simplificados e algumas vias possíveis de processos biológicos para degradação de poliacrilamidas e compostos

nitrogenados, de modo simplificado, visto a complexidade e diversas interações possíveis no meio biótico, sendo dada ênfase nas discussões aos processos biológicos e ambientes disponíveis para ocorrência do mesmo, assim como variações do nível de água observadas no aquífero.

A partir da literatura revisada, a biodegradação de poliacrilamidas sob a influência da interação microbiana produz mudanças na estrutura do polímero. O nitrogênio (amida) tem se mostrado suscetível à degradação microbiana formando um resíduo de ácido acrílico e a liberação de NH_4^+ .

A amônia é considerada como predominantemente dissociada no íon amônio, devido ao pH da água subterrânea geralmente ser observado em condições ácidas a levemente ácidas na água subterrânea.

Os mecanismos de transporte responsáveis pelo movimento do nitrogênio através do meio ambiente incluem precipitações, sedimentações em sistemas de água, movimentos de águas subterrâneas, fluxo de corrente, escoamento superficial e volatilização. Embora estes não sejam mecanismos pelos quais as transformações ocorrem, elas podem causar uma mudança no ambiente, pelas quais as condições irão forçar mudanças e as transformações poderão ocorrer.

As condições ambientais que afetam o processo acima incluem a temperatura, o pH, a flora microbiana, o potencial de oxidação / redução e a disponibilidade de substrato e oxigênio. Embora os mecanismos de transporte e transformação sejam tipicamente considerados como processos individuais, é importante reconhecer que estes compreendem um contínuo dinâmico e pode não haver um limite distinto que rege a transformação de formas específicas de nitrogênio (EPA, 1994).

Uma vez que as condições anaeróbicas nos solos são geralmente associadas a solos saturados, pode ocorrer algum movimento de amônia com água subterrânea. No entanto, esse movimento será lento uma vez que a adsorção continuará a ocorrer nas partículas do solo no aquífero (REDDY & PATRICK, 1981).

Já o íon nitrato geralmente é mais móvel no ambiente subterrâneo que o íon amônio. Quando o íon nitrato atinge as águas subterrâneas, torna-se muito móvel devido à sua solubilidade e forma aniônica, podendo migrar longas distâncias das áreas imputadas se houver materiais de subsuperfície altamente permeáveis, que contenham oxigênio dissolvido, pois, em caso de declínio no potencial de redox das

águas subterrâneas para ambiente anaeróbio, o processo de desnitrificação poderá ocorrer (REDDY & PATRICK, 1981).

Neste modelo, foram consideradas as vias de sorção e trocas catiônicas possíveis no meio, devido a maior complexidade e detalhamento necessários para explanação do tema, sendo consideradas com maior ênfase a via biológica para degradação/dissociação dos compostos.

No modelo, são apresentadas duas vias de dissociação dos compostos nitrogenados, sendo considerado a via aeróbia quanto anaeróbia, de acordo com a disponibilidade de oxigênio no meio.

Pela via aeróbia, em que os processos de nitrificação podem ser observados, esperava-se menores valores de pH dentro do dique (resultado da liberação de íons H^+), assim como ambiente oxidante para ocorrência do processo de nitrificação (meio aeróbio necessita de oxigênio disponível), enquanto na área fora da zona de nitrificação, esperava-se maior valores de pH, presença maior de OD e maiores valores de Eh, uma vez que o oxigênio não estará sendo consumido pelas bactérias nitrificantes, podendo ainda haver incremento de OD pela recarga do aquífero através das precipitações.

Em meio anaeróbio, o processo de desnitrificação pode ocorrer, sendo responsável pela redução por bactérias de nitrato para nitrogênio gasoso, utilizando carbono orgânico. O nitrito é freqüentemente encontrado em níveis traço em ambientes naturais e, em seguida, é usado como evidência de desnitrificação em curso. No entanto, N_2 é sempre o produto de reação predominante. A desnitrificação não é uma reação reversível: felizmente, não há bactérias capazes de viver na energia disponível de N_2 oxidante para NO_3^- .

Ainda é possível verificar outras vias de degradação anaeróbia, pelas reações anamox, em que amônio é oxidado e nitrito reduzido liberando gás nitrogênio, em ambiente redutor. Adicionalmente, podem ser observados o íon amônio e óxido de manganês e hidróxido de ferro (abundantes no solo) sendo oxidados a nitrogênio gasoso, consumindo íons H^+ no meio.

Mecanismos bioquímicos alternativos exibindo potencial de energia muito similar (como oxidação aeróbica e redução por nitrato) podem ocorrer simultaneamente quando o aceptor preferido está em concentração reduzida, ou completamente esgotado. As bactérias aeróbicas facultativas (bactérias com habilidade em utilizar aceptores em ambos os ambientes aeróbicos e anaeróbicos),

por exemplo, podem transferir-se do metabolismo aeróbico para redução com nitrato quando o oxigênio está presente em concentração muito baixa (1 mg L^{-1}) (SNOEYINK & JENKINS, 1980).

A síntese dos conceitos discutidos neste capítulo podem ser observados nas **Figuras 29 e 30** a seguir.

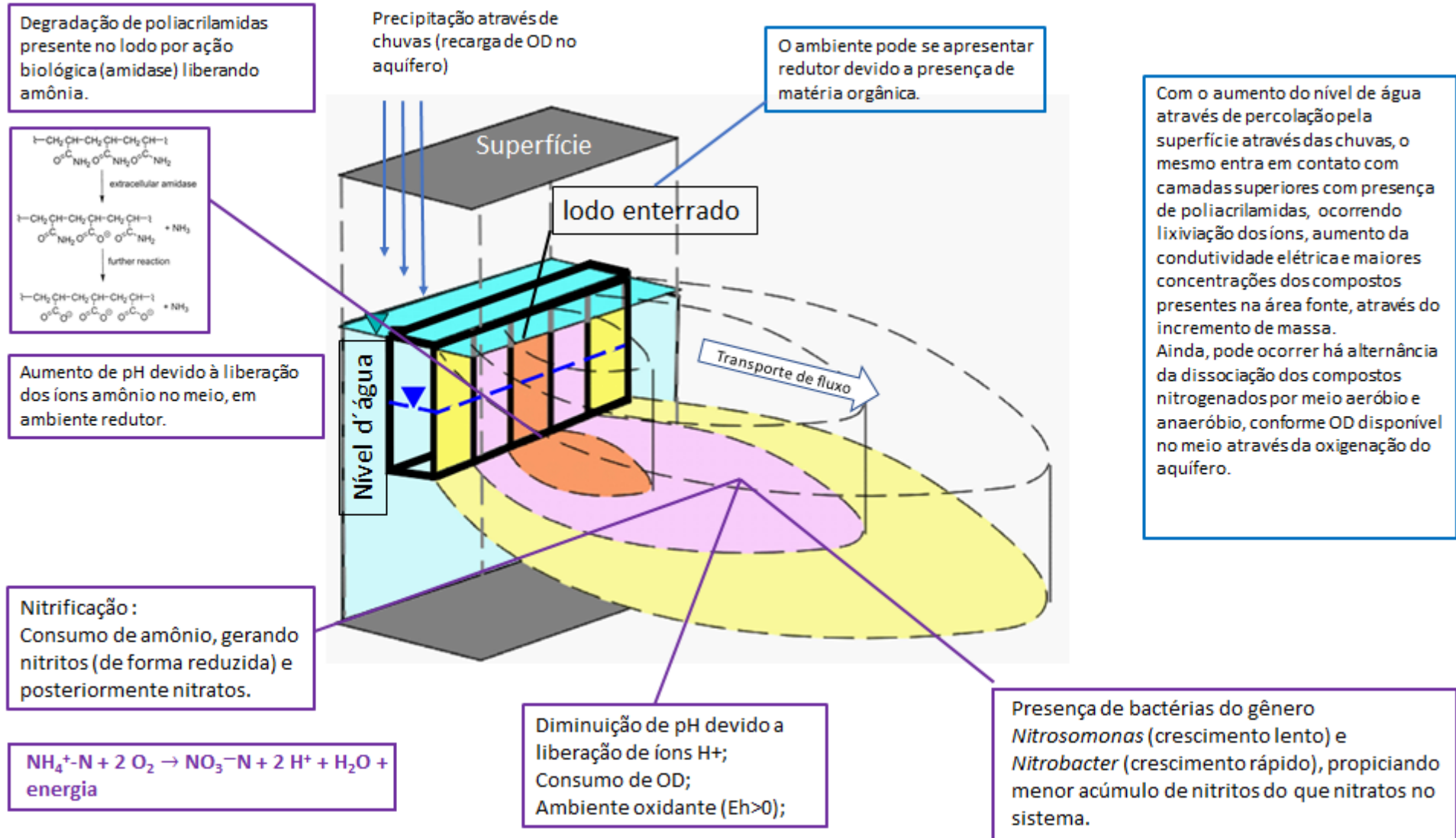


Figura 29- Modelo Conceitual elaborado para degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados em meio aquoso – via aeróbia

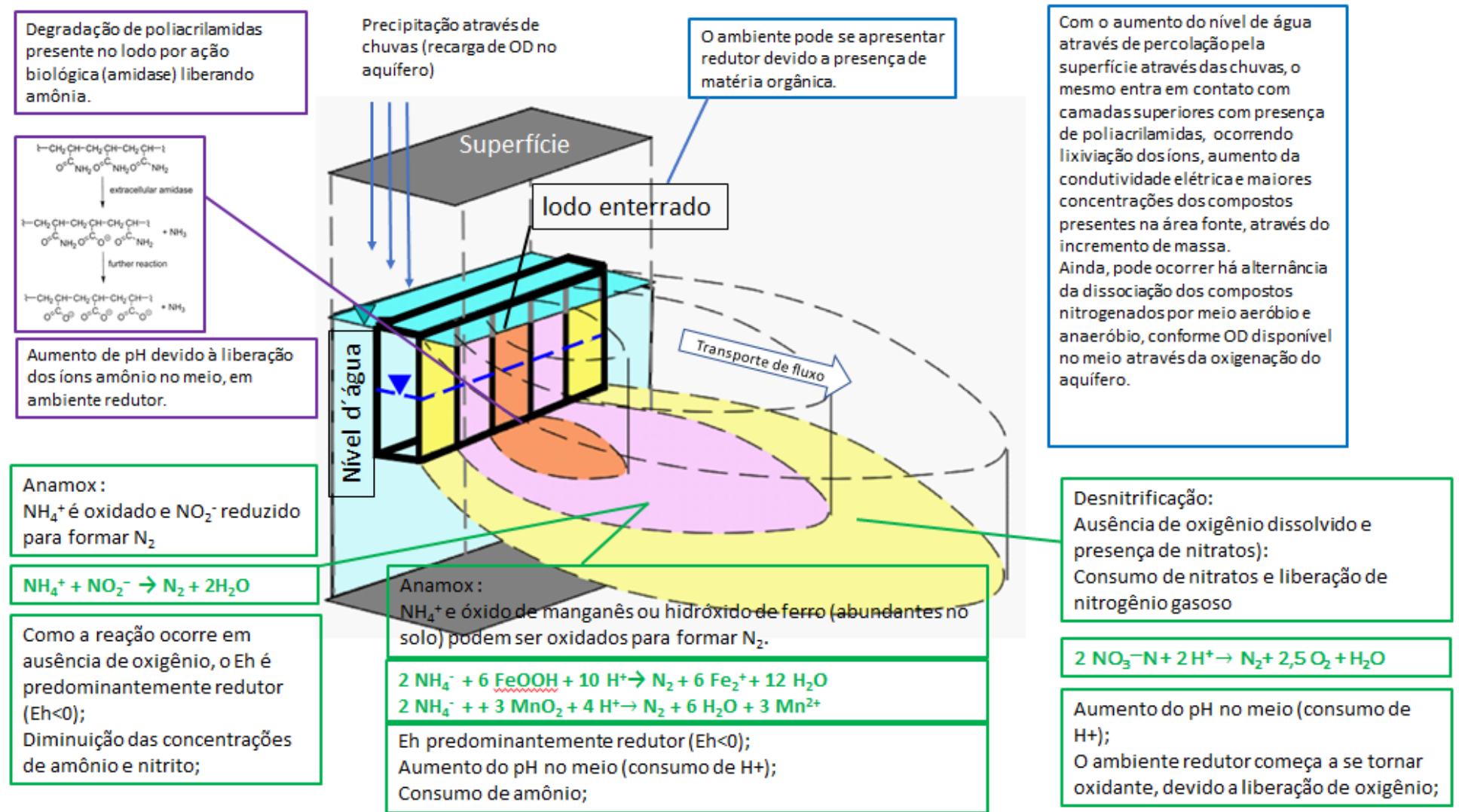


Figura 30- Modelo Conceitual elaborado para degradação de poliacrilamidas em compostos nitrogenados em meio aquoso – via anaeróbia.

5.2. Validação do Modelo Conceitual elaborado

5.2.1. Parâmetros geoquímicos

Os dados físico-químicos observados na área de estudo por Muchimbane (2016) serão reinterpretados a fim de estabelecer-se uma correlação entre os poços que se apresentam dentro e fora da área com presença de poliacrilamida e comparados ao Modelo Conceitual apresentado no Capítulo 5.1, a fim de validar ou não o modelo estabelecido através da literatura.

Para avaliar a distribuição dos dados físico-químicos entre as duas campanhas de monitoramento (abril e novembro de 2014) de água subterrânea, são apresentados diagramas do tipo *boxplot*. Este tipo de diagrama fornece grande quantidade de informação estatística referente ao conjunto de dados analisado.

Os resultados dos poços observados no estudo, comparado com o ponto de controle (F6), na campanha de abril e novembro se apresentaram maiores do que o mesmo, exceto na campanha de novembro que somente o poço F5A (que se localiza fora do dique de resíduo) apresentou valores de CE menores do que F6.

Comparando-se os poços de dentro do dique com os poços fora do mesmo (F5a, F16 e F7), observa-se que os poços de dentro do dique apresentam valores de CE maiores do que poços F5a e F16 nas duas campanhas; o que não é observado em relação ao poço F7, que apresenta valores intermediários com relação aos poços do dique em ambas campanhas, indicando influência da lixiviação de sais do lodo presente no dique para fora do mesmo, em direção à represa.

Analisando a dispersão dos resultados, para o parâmetro de CE (**Figura 31**), nota-se que de modo geral, os valores de condutividade elétrica (mS/cm) referentes a campanha de abril se apresentam maiores do que os obtidos na campanha de novembro e os poços de fora do dique apresentam valores de CE menores do que os poços localizados fora do mesmo.

Conforme apresentado no Modelo Conceitual, os dados de CE se apresentaram maiores na zona em que há presença do LETAs, e sazonalmente na campanha de abril, em que o nível d'água atinge maior espessura, entrando em contato com camadas mais rasas do aterro, ocorrendo deste modo maior lixiviação dos íons.

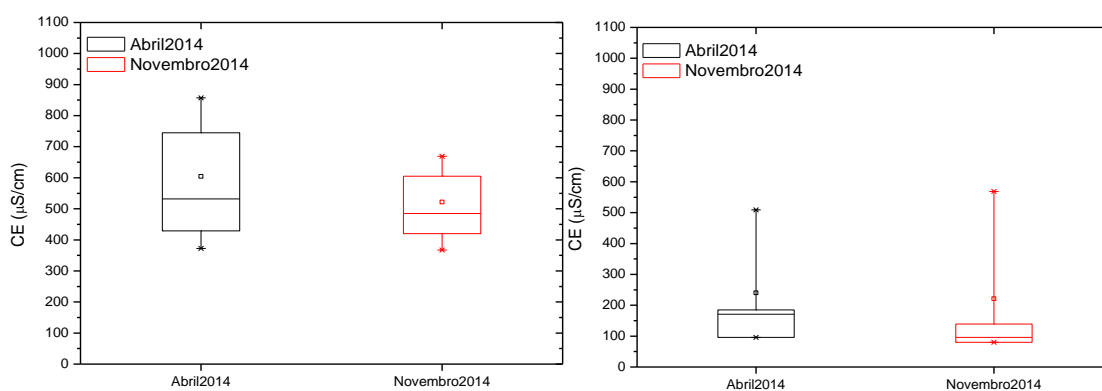
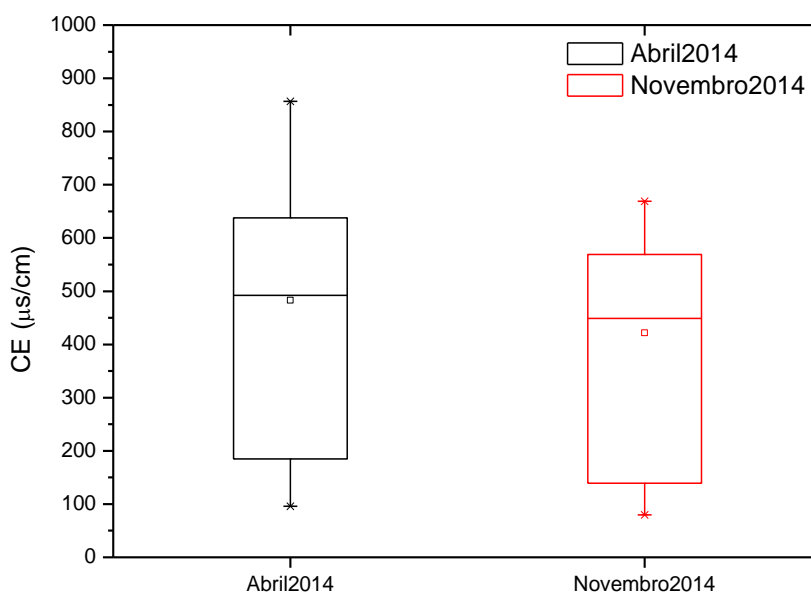


Figura 31– Diagrama boxplot para os dados de Condutividade Elétrica (CE). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro os poços de fora do dique.

Com relação a pH, os poços apresentaram de modo geral meio ácido em ambas campanhas, sendo que a primeira campanha apresentou valores maiores

com menor amplitude entre os resultados em relação a segunda campanha de monitoramento (**Figura 32**).

Com relação aos poços de fora e dentro do dique, na primeira campanha observam-se valores de média próximos entre si; já na segunda campanha, os poços de fora do dique apresentam pH mais baixo do que os poços de dentro do dique, indicando em relação ao pH podendo estar ocorrendo processo de nitrificação em ambas áreas, com a liberação de íons H^+ .

Outro ponto é que pode-se observar que a presença de amônio não gera influência direta no pH do meio, não tornando-o básico, devido possivelmente ao meio não se apresentar suficientemente redutor, conforme diagrama pE x pH (**Figura 9**).

Nota-se uma tendência dos valores de pH fora do dique (F5a e F16) estarem próximos ao valor do poço de controle (F6), com exceção na primeira campanha, em que o poço F16 apresentou pH próximo ao dos poços de dentro do dique. Novamente o poço F7 apresentou valores correlacionáveis com os poços de dentro do dique, apresentando sofrer influência do mesmo.

Em relação ao parâmetro de temperatura, as águas subterrâneas apresentam de modo geral pouca variação térmica entre os poços de monitoramento, apresentando valores ligeiramente maiores na segunda campanha, sendo observado o valor máximo maior do que em relação a primeira campanha, conforme observado na **Figura 33**.

Não foi observada variação significativa entre os poços de dentro e fora do dique e adicionalmente em relação ao poço F6 (*background*).

Segundo apresentado no Modelo Conceitual, o processo de nitrificação ocorre entre a faixa de 5° e 50°C, estando os valores observados na área de estudo dentro desta faixa, porém fora da temperatura considerada ótima (25° a 36°C).

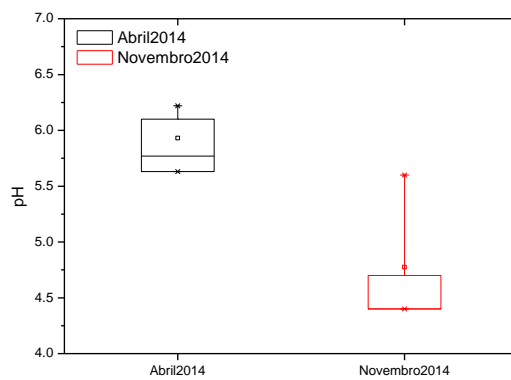
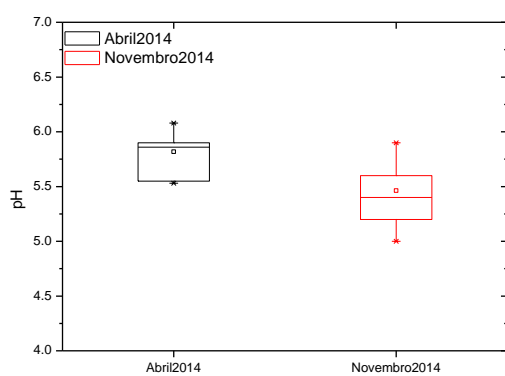
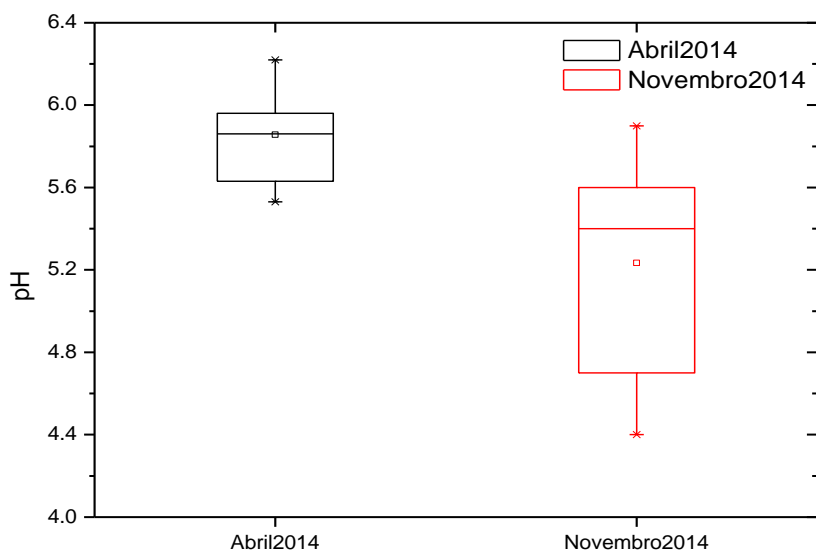


Figura 32 – Diagrama boxplot para os dados de pH. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro os poços de fora do dique.

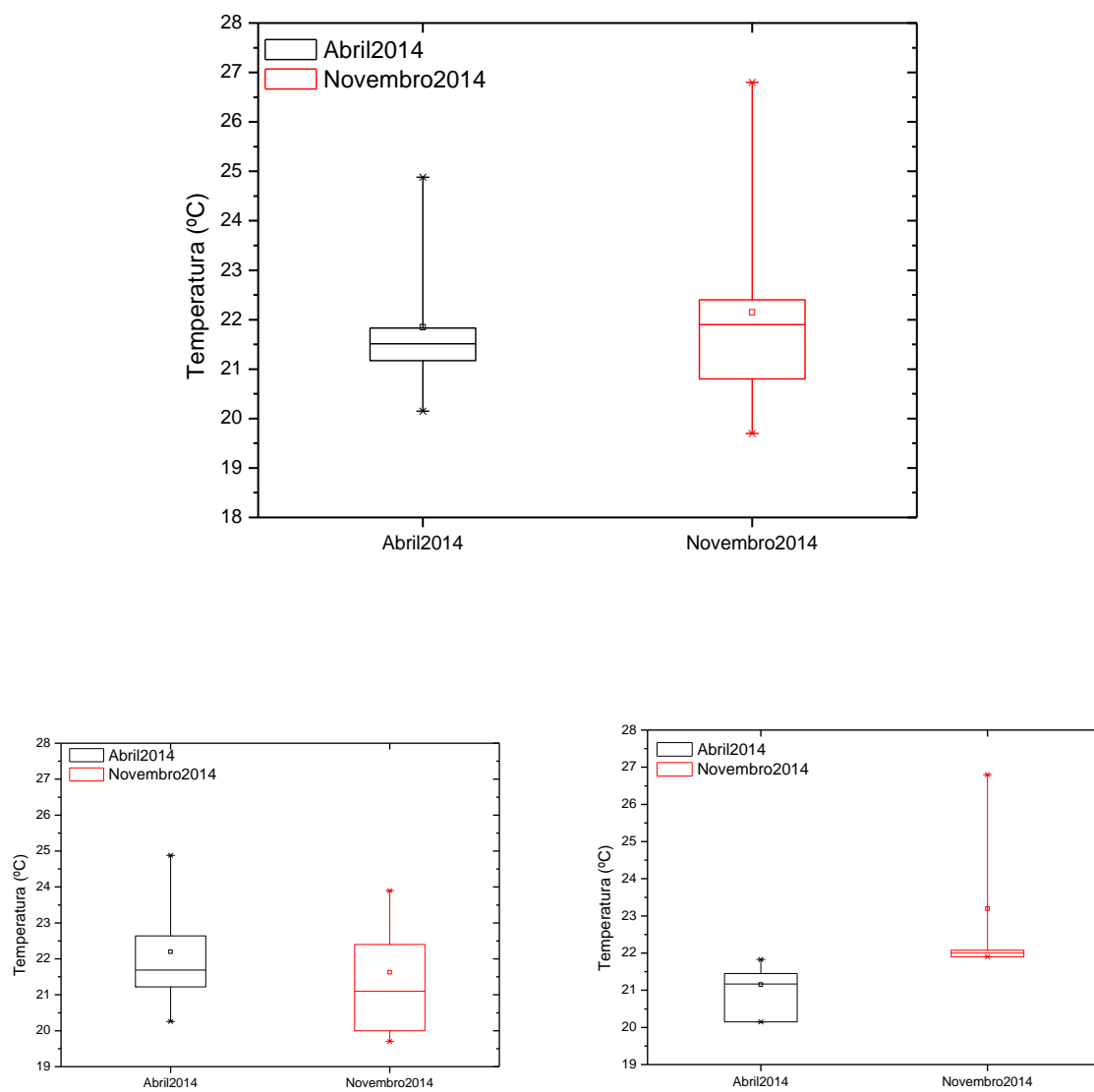


Figura 33 – Diagrama boxplot para os dados de Temperatura. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique.

Para os parâmetros de Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e Salinidade (**Figura 34 e 35**), observa-se média e mediana maiores e valores com maior amplitude na primeira campanha em relação a segunda campanha, estando relacionada essa variação a maior lixiviação de sais do lodo ocorrida pela influência do período chuvoso (verão) no meio, observadas nas amostras dos poços da primeira campanha em relação ao período de estiagem presente nas amostras da segunda campanha.

A **Figura 36** apresenta a seção lito-estratigráfica da área de estudo, em que são observadas as texturas observadas na área de estudo por Muchimbane (2016), indicando a camada com presença de lodo e a relação entre os níveis de água da primeira e segunda campanhas de monitoramento, ilustrando essa discussão.

Com relação aos poços de fora do dique (F5a e F16) e ao poço de controle (F6), os mesmos apresentaram valores próximos entre si quando comparados às amostras dos poços localizados dentro do dique, sendo que na primeira campanha os poços F5a e F16 apresentaram valores acima dos valores de F6 (indicando sofrer influência dos sais presentes no lodo do dique devido ao período chuvoso) e na segunda campanha a amostra do poço F5a apresentou valor menor do que do poço F6 (controle) e F16, indicando possivelmente não sofrer influência dos sais lixiviados do dique, durante o período de estiagem.

Já a amostra do poço F7 (localizado na estrada fora do dique) apresentou valores correlacionáveis às amostras dos poços de dentro do dique em ambas campanhas, assim como também observado no parâmetro de CE, indicando lixiviação dos sais de lodo de dentro do dique para fora do mesmo, em direção à represa.

Assim como observado no parâmetro de CE, os parâmetros de STD e Salinidade apresentam dados que condizem com o Modelo Conceitual, apresentando valores menores nos poços de fora do dique do que os poços de dentro do dique, em ambas as campanhas, assim como valores ligeiramente maiores na primeira campanha do que a segunda, indicando ocorrência de maior lixiviação de íons no período chuvoso e nos poços localizados dentro do dique, devido à presença do lodo.

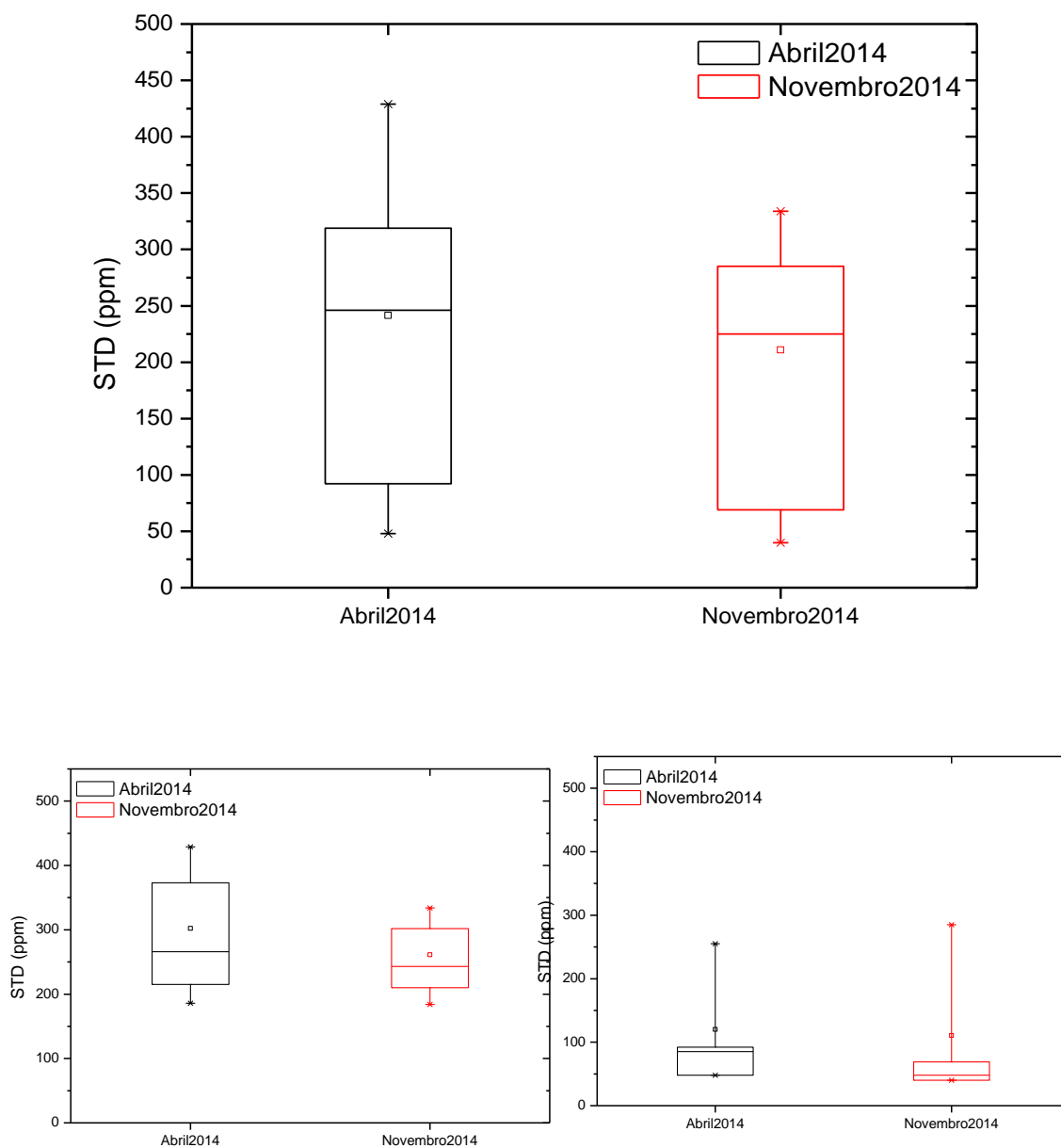


Figura 34 – Diagrama boxplot para os dados de Sólidos Totais Dissolvidos (STD). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique.

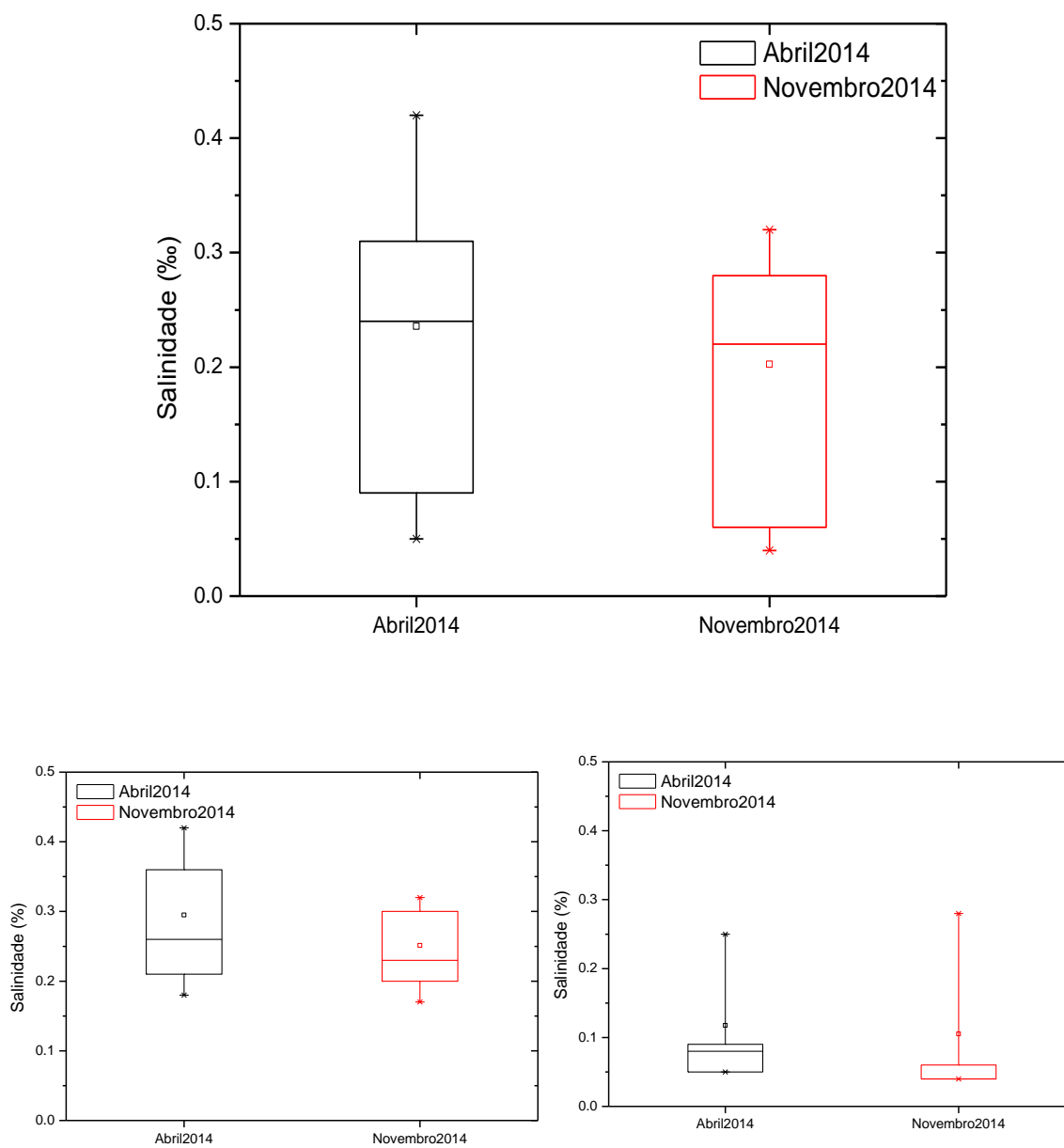


Figura 35 – Diagrama boxplot para os dados de Salinidade. O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique.



Planta de Localização

Legenda

- NA - Linha do Nível d'Água - Abril/14
- NA - Linha do Nível d'Água - Novembro/14
- Dique
- Silte arenoso, silte argiloso/ argila siltosa, cor castanho escuro.
- Material de cor preta, textura viscosa (lodo).
- Argila arenosa, silte argiloso/ Argila siltosa, areia siltosa, areia média a fina, cor vermelho c/ tons alaranjados.
- Areia siltosa, argila siltosa/ silte argiloso/ areia argilosa, areia média a fina, cor acizenta

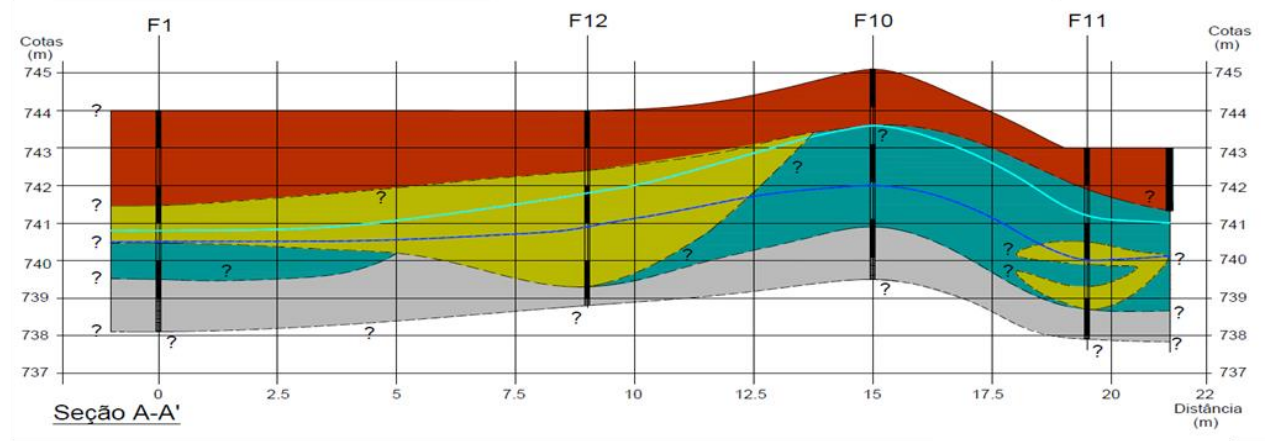
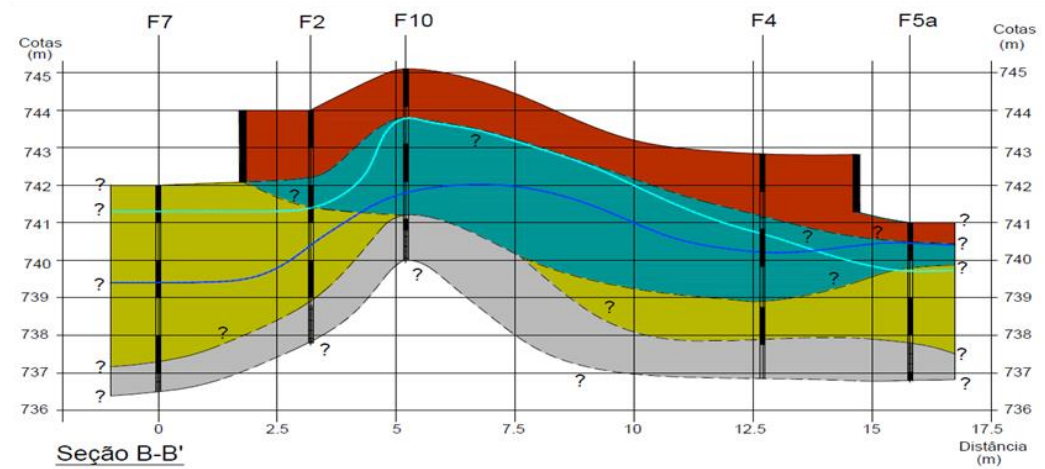


Figura 36 – Seção lito-estratigráfica A-A' e B-B'

Para o parâmetro de Oxigênio Dissolvido (OD), as concentrações apresentaram-se de modo geral, levemente menores na primeira campanha do que em relação a segunda campanha de monitoramento, apresentando maior amplitude de dados na primeira campanha, devido ao poço F1 (**Figura 37**), pois o mesmo apresenta um dado anômalo (7,14 mg/L), indicando um possível erro durante o processo de amostragem.

Conforme apresentado no modelo conceitual, devido ao período chuvoso, na primeira campanha, ocorre aumento no nível de água presente no aquífero, devendo ocorrer maior incremento de OD na primeira do que em relação a segunda campanha, em que ocorre durante período de estiagem das chuvas.

Nota-se que os dados observados no estudo de caso não estão coerentes com o modelo elaborado, em que esperavam-se maiores concentrações de OD na primeira campanha, pois observa-se de modo geral concentrações um pouco menores de OD em abril do que em novembro.

Uma possibilidade para esta ocorrência é que o processo de nitrificação possa ter consumido o OD disponível pela recarga do aquífero no período chuvoso (que se inicia em janeiro) antes da amostragem em abril, refletindo nas menores concentrações de OD presentes na primeira campanha do que em relação à segunda campanha, uma vez que o meio é dinâmico e a amostragem é um reflexo pontual do aquífero naquele momento; ressalta-se que não está clara esta relação, sendo necessárias mais campanhas sazonais de monitoramento para acompanhamento da evolução das concentrações de OD no meio.

Na primeira e segunda campanha, as amostras dos poços de fora do dique (F5a, F16) apresentaram concentrações superiores à amostra do poço de controle (F6), adicionalmente sendo observado concentrações acima dos valores de OD em relação aos poços de dentro do dique (com exceção do F1 que apresentou dado anômalo na primeira campanha), portanto apresentando os maiores valores de OD em relação a todos os poços nas duas campanhas.

Os dados estão condizentes com o Modelo Conceitual, em que os valores de OD se apresentam menores dentro do dique, podendo ser atribuído ao processo de nitrificação, em que há consumo de oxigênio pelas bactérias nitrificantes ou pela presença de matéria orgânica presente no LETA, tornando o ambiente mais redutor.

A amostra do poço F7 não apresentou correlação direta com os demais poços (de dentro e fora do dique), apresentando a maior concentração de OD na primeira

campanha (anulando-se o resultado do poço F1), com 1,99 mg/L; na segunda campanha, apresentou concentração de 0,13 mg/L para OD, podendo indicar com esta alteração, mudança de ambiente geoquímico.

Com relação ao parâmetro de Potencial Redox (Eh), as amostras de água subterrânea apresentaram, de modo geral, ambiente levemente redutor na campanha de abril e oxidante na campanha de novembro (**Figura 38**), o que se correlaciona com os dados de OD, que apresentaram concentrações menores na primeira campanha em relação a segunda campanha, estando relacionado possivelmente com a mudança de ambiente geoquímico (de levemente redutor para oxidante).

Na primeira campanha não se observa correlação direta entre as amostras dos poços de dentro e fora do dique, tampouco em relação a amostra do poço de controle (F6).

Já na segunda campanha, é possível observar tal correlação: as amostras dos poços F5a e F16 apresentaram os maiores valores de Eh da campanha, porém próximos do valor apresentado pela amostra do poço de controle (F6), apresentando concentrações próximas entre si. Já a amostra F7 apresenta concentrações próximas a das observadas nas amostras dos poços de dentro do dique, indicando a influência destes poços no poço F7, que se encontra fora do dique e a jusante do mesmo.

Em relação aos poços de fora do dique, estes apresentam valores de Eh maiores do que os poços de dentro do dique, o que é esperado, uma vez que há aumento das concentrações de OD, já que o mesmo não está sendo consumido (como os poços presentes na zona de nitrificação dentro do dique, que apresentam concentrações menores de OD em relação aos poços de fora do dique), podendo ter seu OD incrementado através de recarga por precipitação no aquífero, estando portanto, de acordo com o Modelo Conceitual elaborado.

O ambiente redutor presente na primeira campanha influencia nas reações de dissociação do íon amônio em ambiente anaeróbico, favorecendo as reações do tipo anamox, conforme apresentado no Modelo Conceitual, enquanto as maiores concentrações de OD dentro do dique observadas na segunda campanha podem favorecer o processo de nitrificação, pois somente ocorrem em meio aeróbico.

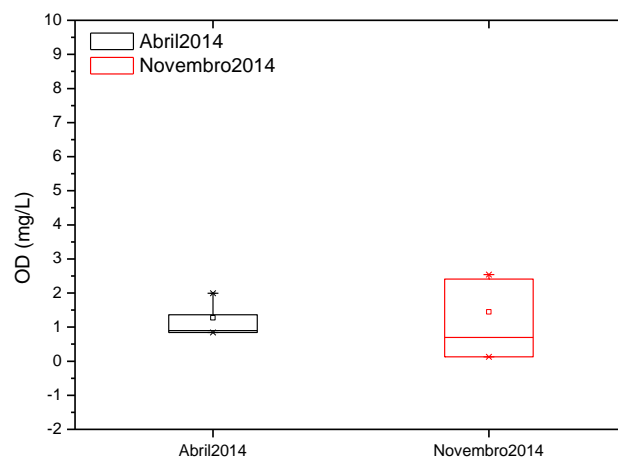
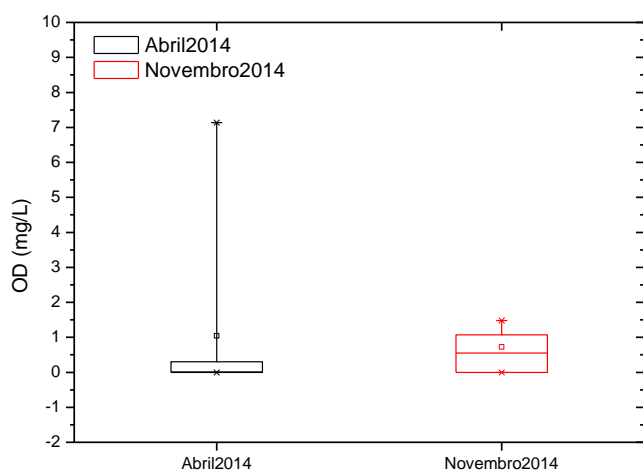
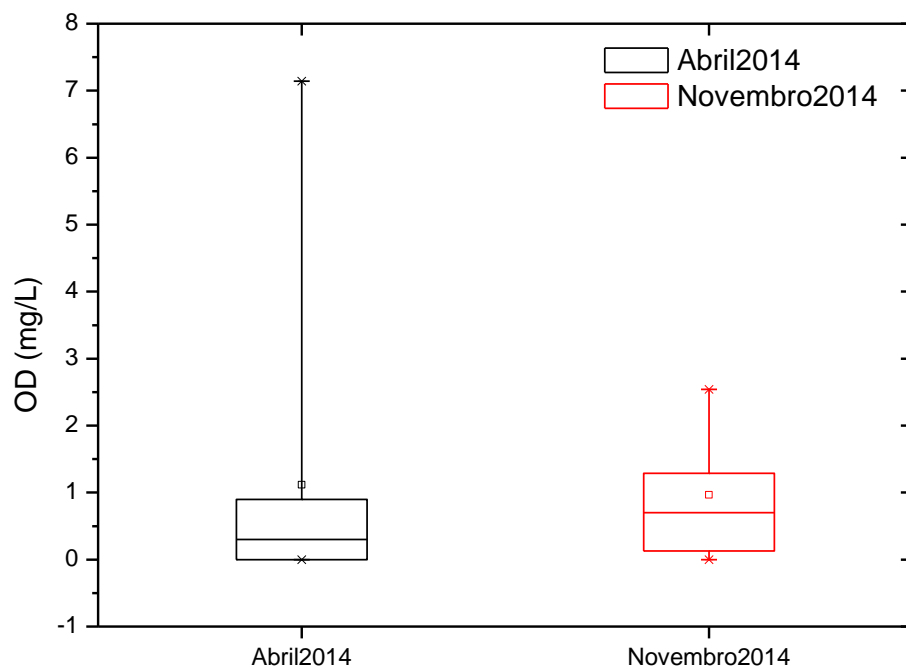


Figura 37 – Diagrama boxplot para os dados de Oxigênio Dissolvido (OD). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique.

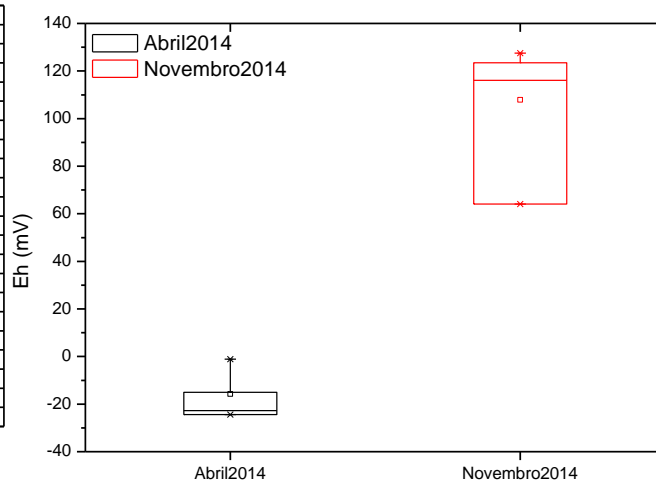
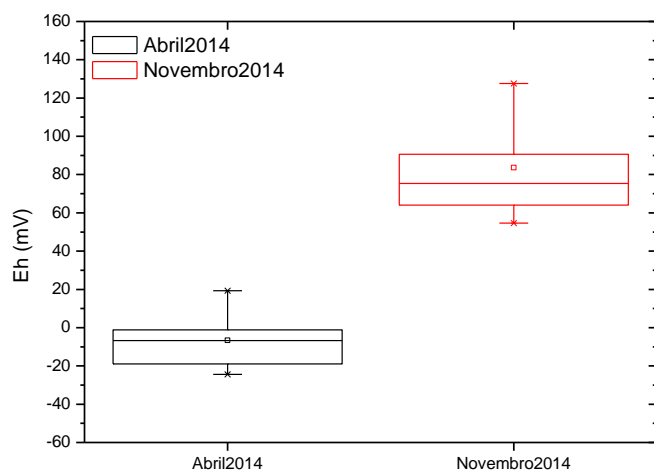
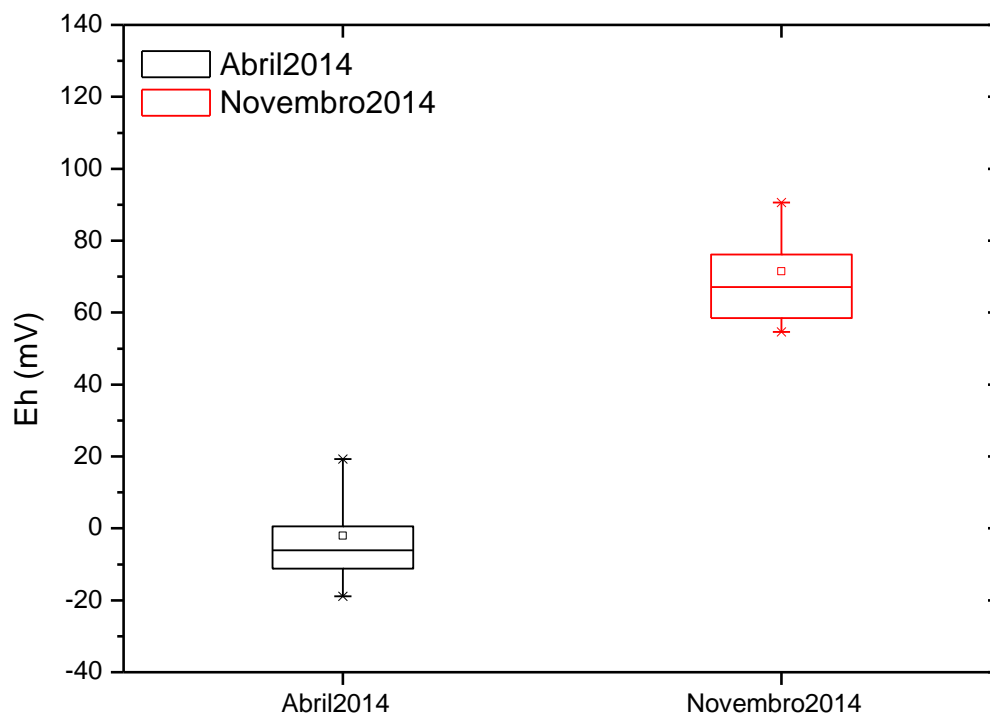


Figura 38 – Diagrama boxplot para os dados de Potencial Redox (Eh). O segundo diagrama apresenta os dados dos poços de dentro do dique e o terceiro pelos poços de fora do dique.

5.2.2. Degradação de compostos nitrogenados: Amônio, Nitrato e Nitrito

Como mencionado na revisão bibliográfica, o composto amônio é resultado da interação microbiana nas moléculas de poliacrilamida, produzindo mudanças na estrutura do polímero e também como produto dos processos de hidrólise tanto em meio ácido quanto em condições alcalinas, ocorrendo em ambos processos (biológico e químico) a reação do radical amida, liberando ácido acrílico e NH_4^+ .

Deste modo, a concentração de amônio pode ser utilizada como um indicador da biodegradação e processos de hidrólise de poliacrilamidas em solução aquosa. Em ambientes com grandes quantidades de matéria orgânica enterrada (como na área de estudo, em que o dique apresenta lodo enterrado, rico em matéria orgânica) pode haver deterioração do mesmo, através de processos biológicos, apresentando níveis elevados de NH_4^+ na água subterrânea.

A presença de nitratos indica a ocorrência do processo de nitrificação do amônio, em que o mesmo é consumido gerando como produto nitritos e na sequência, nitratos, devido ao processo de nitrificação em meio aeróbio.

Pode-se observar na **Figura 39**, uma tendência geral das concentrações dos íons amônio, nitrato e nitrito apresentarem-se maiores na primeira campanha (período seco) do que em relação a segunda campanha de monitoramento (período chuvoso), assim como os parâmetros físico-químicos CE, STD e Salinidade, podendo estar deste modo, associados a maior lixiviação dos íons presentes no lodo para a água subterrânea, devido ao período chuvoso. Este ítem será melhor detalhado no capítulo a seguir.

Nota-se de modo geral, maior concentração de amônio (oriunda da degradação das poliacrilamidas presentes no LETA), seguida por concentrações de nitrato e nitrito, indicando uma maior massa de amônio presente em água subterrânea.

Essas concentrações podem estar associadas a processos por via aeróbia, da degradação do mesmo para nitritos (que geralmente se apresentam em menor quantidade, já que o processo de degradação das *Nitrosomonas* - que convertem amônio a nitrito - é mais lento do que a das *Nitrobacter* - que convertem nitrito em nitratos - e sequencialmente para nitratos).

A maior presença de amônio e nitrito na primeira campanha de monitoramento em relação à segunda pode ser devido ao primeiro conjuntamente

com nitritos estarem sendo oxidados, em meio anaeróbio, através da reação por anamox, estando de acordo com o meio redutor observado na primeira campanha, conforme apresentada a reação no modelo conceitual; diminuindo suas concentrações como observado na segunda campanha.

Ressalta-se que podem estar ocorrendo ambos processos na área (via aeróbia e anaeróbia), conforme disponibilização de oxigênio dissolvido no meio.

As **Figuras 40** e **41** apresentam as concentrações dos íons amônio, nitrito e nitrato, comparando-se as amostras coletadas nos poços de monitoramento de dentro e fora do dique, respectivamente. Nota-se um padrão de concentrações dos poços presentes dentro do dique, onde foi depositado os LETAs, de possuírem maiores concentrações dos íons nitrogenados do que os poços que estão fora do mesmo (F5a, F16, F7 e poço de controle F6), conforme observado nas **Figuras 42, 43** e **44**, em que são apresentadas as isoconcentrações referentes aos compostos amônio, nitrito e nitrato, respectivamente, para as duas campanhas de monitoramento (abril e novembro/2014).

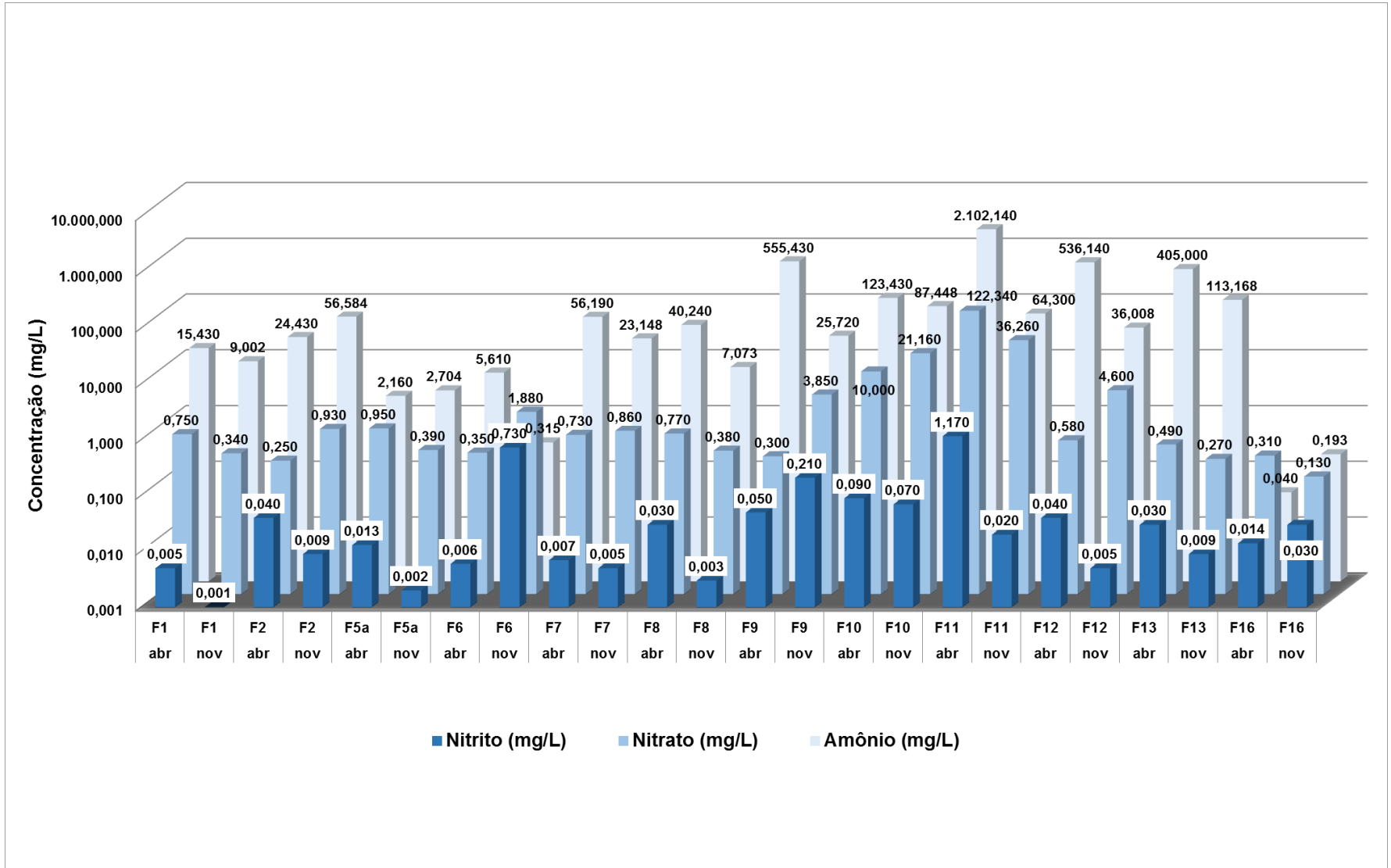


Figura 39 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014.

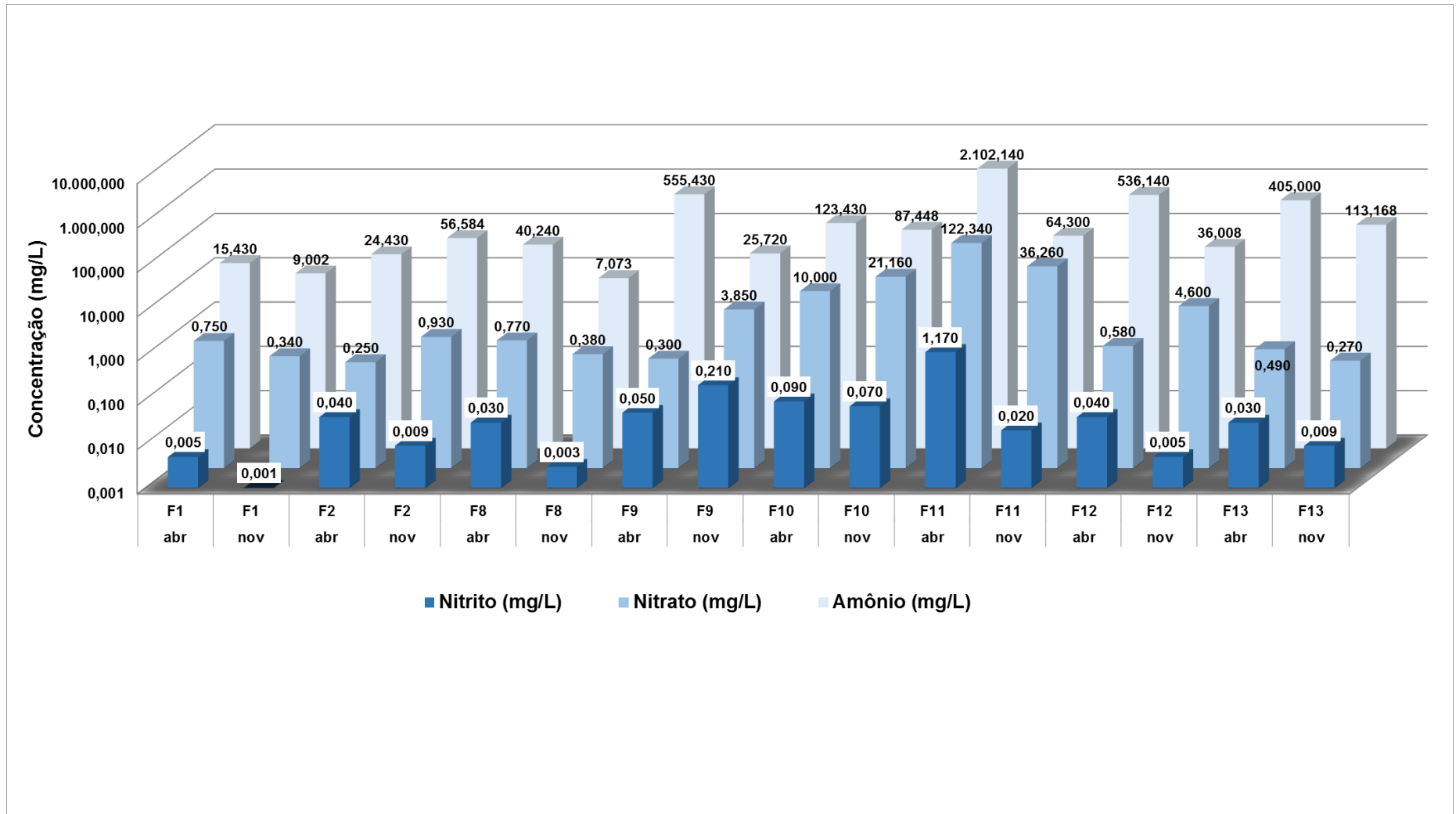


Figura 40 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014 para os poços de dentro do dique.

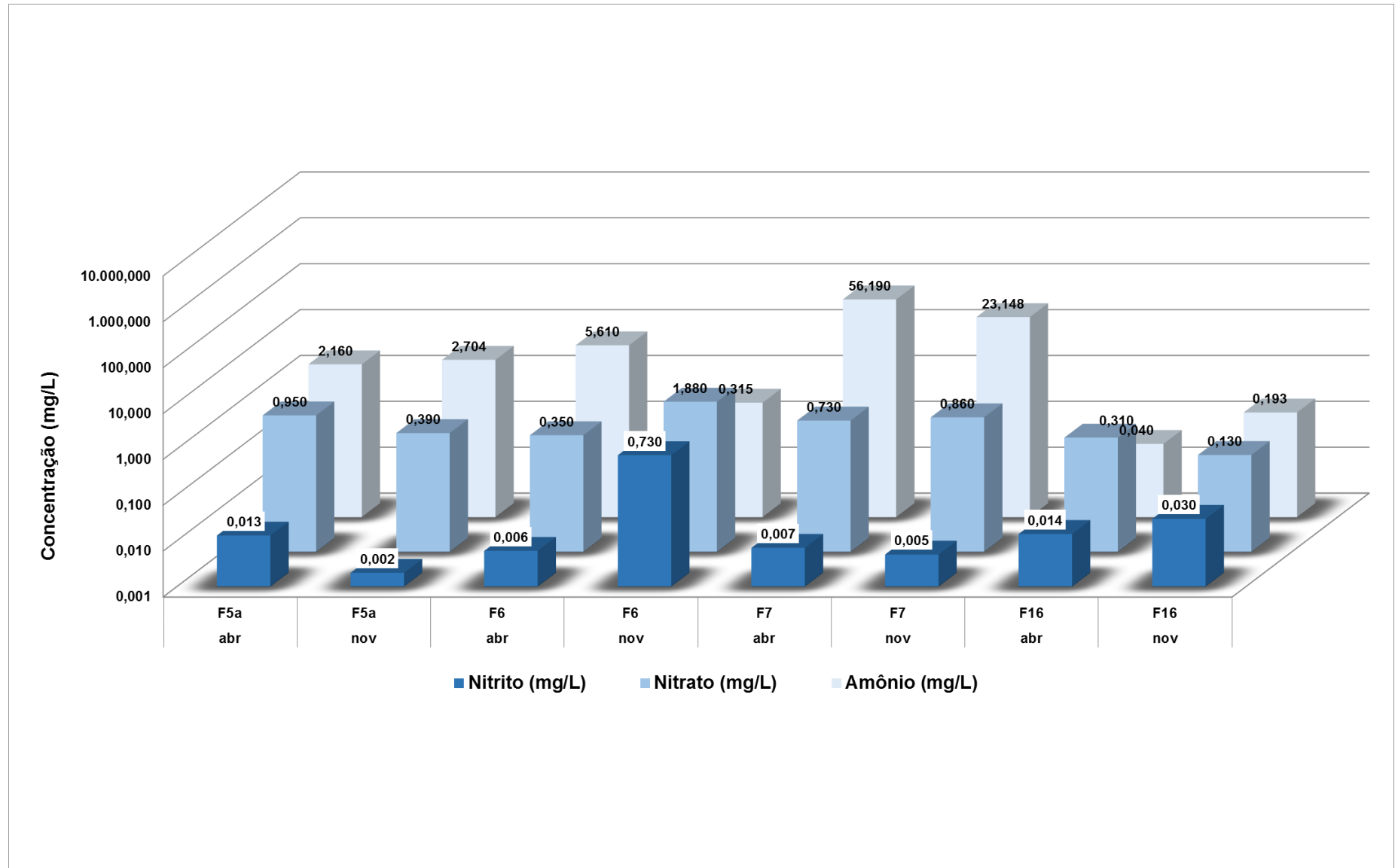


Figura 41 - Concentrações de amônio, nitrito e nitrato (mg/L) na primeira e segunda campanha de monitoramento de 2014 para os poços de fora do dique.

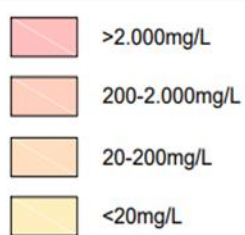
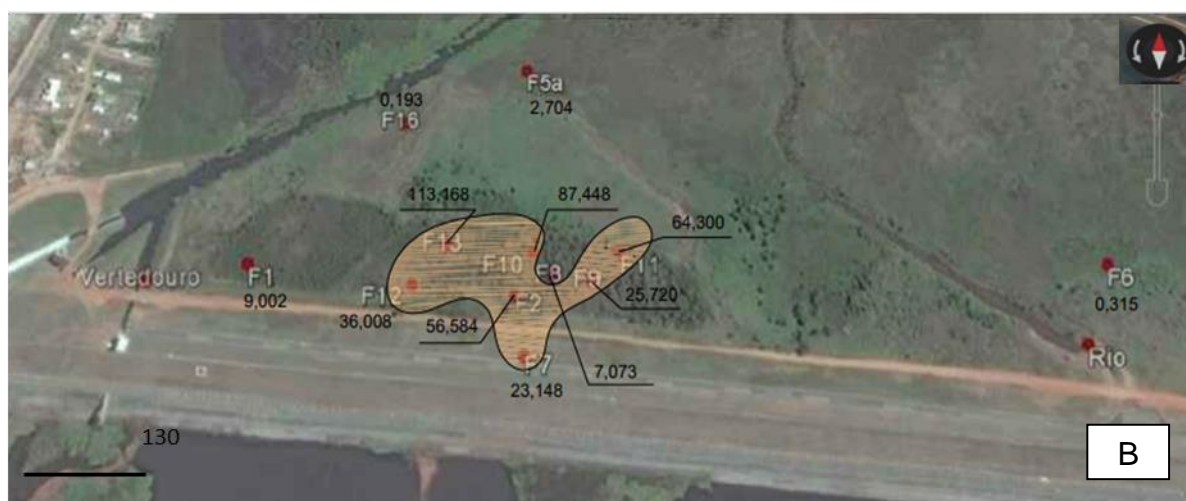
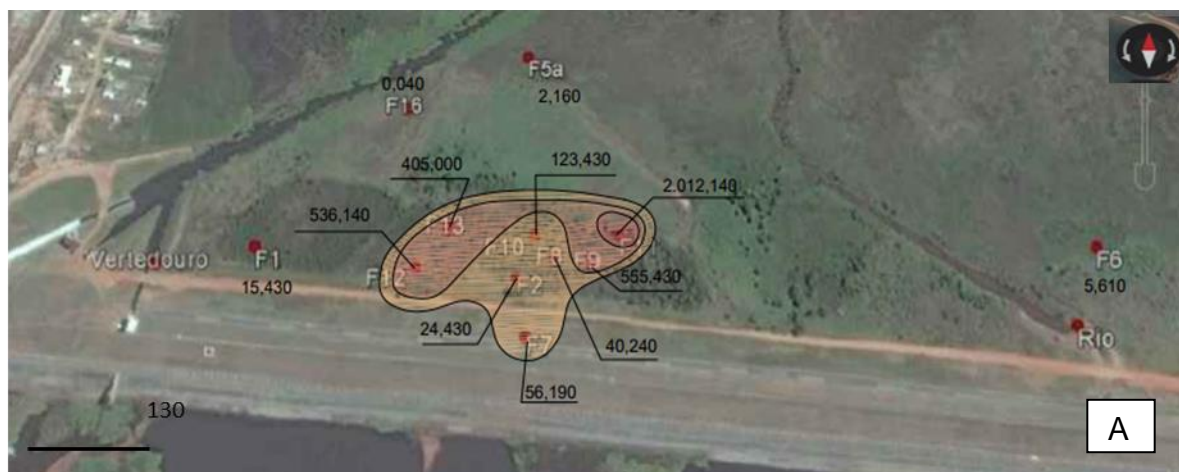


Figura 42 – Isoconcentrações de amônio referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014.



 <math><1\text{mg/L}</math>

Figura 43 – Isoconcentrações de nitrito referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014.

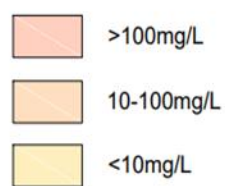
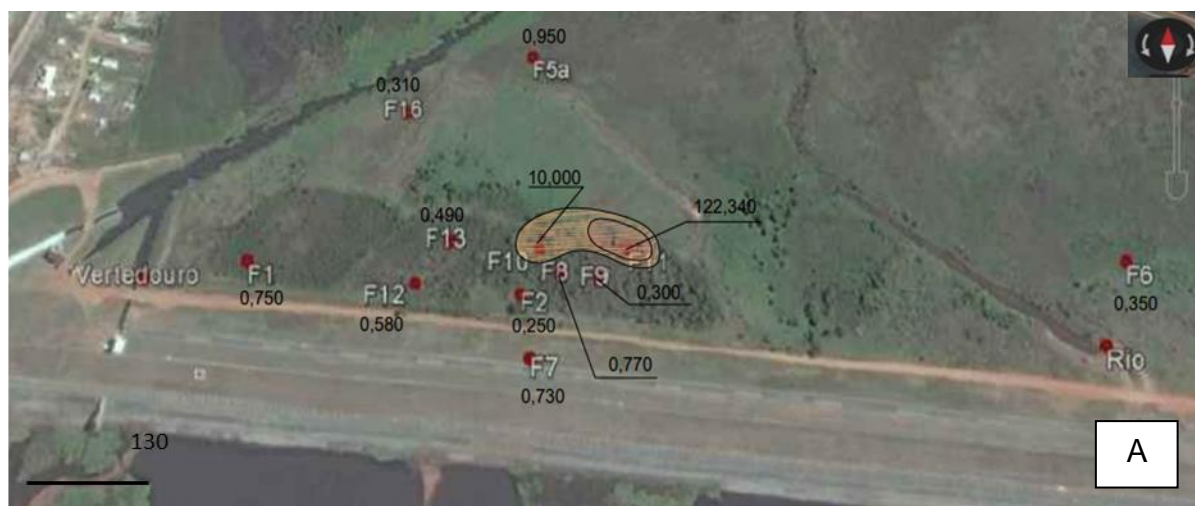


Figura 44 – Isoconcentrações de nitrato referentes às campanhas: (a) abril de 2014; (b) novembro de 2014.

Os poços F10 e F11 (que possuem maior espessura de lodo dentro do dique) apresentam as maiores concentrações de nitrato nas duas campanhas de monitoramento e de nitrito na primeira campanha e a segunda e terceira maiores concentrações, nos poços F10 e F11, respectivamente, na segunda campanha de monitoramento, indicando haver processo de nitrificação mais acentuado neste local, condicionado a existência de oxigênio dissolvido no meio.

Para o íon amônio, o poço F7 apresenta concentrações correlatas aos poços de dentro do dique em ambas campanhas, indicando assim como nas amostras físico-químicas, influência do material lixiviado de dentro do dique em direção à represa. Não é observado tal correlação para os íons nitrato e nitrito, indicando possivelmente não estar ocorrendo ainda o processo biológico, sendo o amônio observado neste poço resultado de material lixiviado.

O poço F6 apresenta para o íon nitrito, na segunda campanha de monitoramento, a maior concentração da campanha, tanto em relação aos poços presentes dentro quanto fora do dique de LETA, podendo tal concentração estar associada aos maiores valores de Eh e diminuição de pH observados por este poço nesta campanha, já que o processo de nitrificação ocorre em condições oxidantes, em que o íon amônio através das bactérias nitrificantes convertem amônio para nitrito⁻ e em seguida, oxidam nitrito a nitrato, gerando liberação dos íons H⁺.

Ainda, de modo geral, é possível observar aumento das concentrações de nitrato nos poços de dentro do dique (F9 e F10), na divisa do dique (F2 e F12) e fora do mesmo (F6 e F7), enquanto ocorre diminuição das concentrações dos demais poços de dentro do dique, comparando-se a segunda campanha de monitoramento em relação à primeira. Na campanha de abril, nota-se diminuição

O aumento de nitrato nos poços acima, na segunda campanha, pode estar ocorrendo devido ao processo de nitrificação, com a degradação dos íons amônio em nitrito e posteriormente a nitratos, devido a disponibilidade de oxigênio dissolvido em novembro.

A diminuição das concentrações de nitrato dentro do dique não estão claras, uma vez que se esperava aumento de suas concentrações devido ao processo de nitrificação, estando tal diminuição associadas a outros fenômenos não esclarecidos, como por exemplo aos de transporte.

5.2.3. Influência do nível d'água nas concentrações dos compostos nitrogenados

Conforme apresentado no capítulo 5.1, a flutuação do nível de água no aquífero pode influenciar as concentrações observadas, uma vez que conforme haja recarga do aquífero, através das precipitações pluviométricas, a espessura do aquífero livre pode se tornar maior, entrando em contato com camadas mais superficiais de poliacrilamidas (que antes estavam acima do nível de água), ocorrendo maior lixiviação dos íons presentes nestas camadas e consequente aumento das concentrações dos compostos nitrogenados (produtos da degradação das poliacrilamidas).

Pode-se observar estes fenômenos através da **Figura 45**, em que é apresentado o diagrama *boxplot* da variação do nível d'água em ambas campanhas de monitoramento e nas **Figuras 46, 47 e 48**, em que são apresentados diagramas *boxplot* referentes as concentrações de amônio, nitrito e nitrato, para os poços de dentro e fora do dique, nas duas campanhas de monitoramento (abril e novembro), correspondendo ao período chuvoso e seco, respectivamente.

Optou-se por apresentar os níveis de água negativos na **Figura 45** apenas como referência, para facilitar a observação do nível de água presente em subsuperfície.

Observa-se que a média do nível de água da campanha de abril é menor do que a de novembro, ou seja, a maior parte dos poços de monitoramento apresentam nível de água mais raso na primeira campanha do que na segunda, entrando em contato com camadas superficiais do aterro, que apresentam poliacrilamida, que antes estavam acima do nível de água, conforme já descrito acima.

Nota-se de modo geral nos diagramas a seguir que a média das concentrações da campanha de abril são maiores do que as concentrações de novembro, podendo-se observar em maior detalhe as concentrações dos compostos nitrogenados nas **Figuras 42 a 44**, que apresentam as isoconcentrações de amônio, nitrato e nitrito, respectivamente.

Os poços de dentro do dique apresentam maiores concentrações do que os poços de fora do dique, devido a presença de poliacrilamidas, sendo as concentrações maiores em abril do que em novembro, devido a maior lixiviação dos

íons no período chuvoso, havendo incremento de massa. Esse fenômeno pode estar ocorrendo em conjunto com os processos biológicos observado no subítim anterior.

Nos poços de fora do dique, sem a presença da camada contendo poliácridamida para ocorrência de lixiviação de íons e conseqüente aumento de massa, o maior nível de espessura de água no período chuvoso propicia a diluição das concentrações, apresentando, portanto, menores concentrações dos compostos na campanha de abril do que quando comparado a novembro.

Portanto, a correlação das concentrações dos compostos nitrogenados com o nível de água observado no estudo de caso valida os conceitos teóricos apresentadas no Modelo Conceitual (Capítulo 5.1), associando a lixiviação das camadas contendo poliácridamidas com o aumento das concentrações dos compostos nitrogenados e a variação do nível de água nos períodos chuvoso e seco.

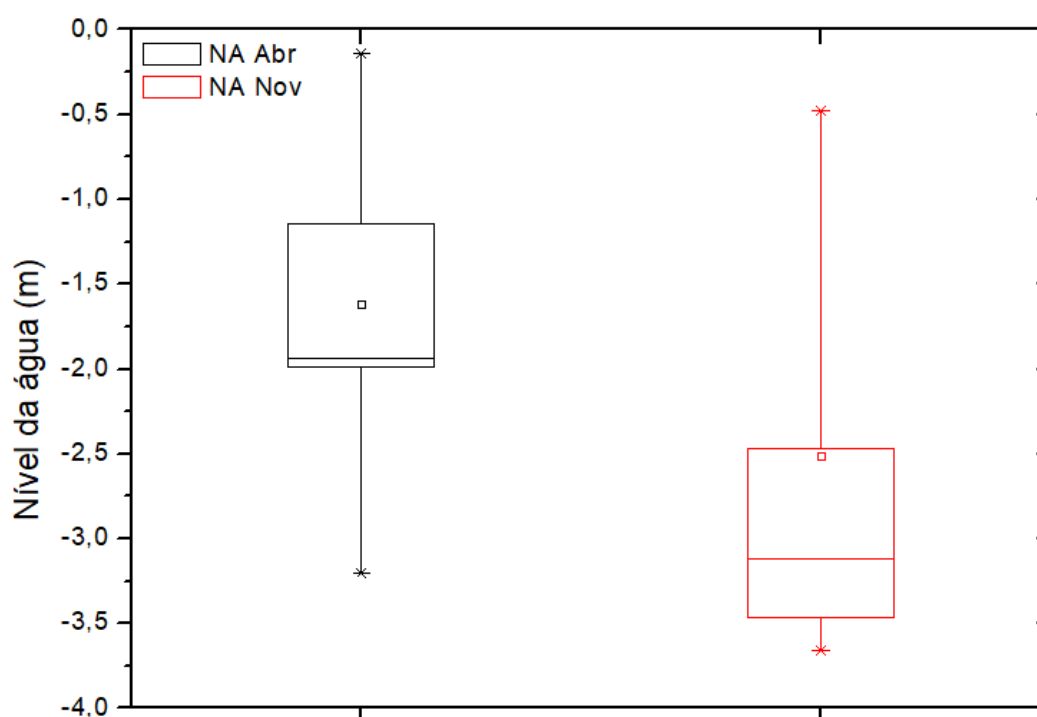


Figura 45 – Diagrama *boxplot* apresentando a variação de nível de água nas campanhas de abril e novembro (2014).

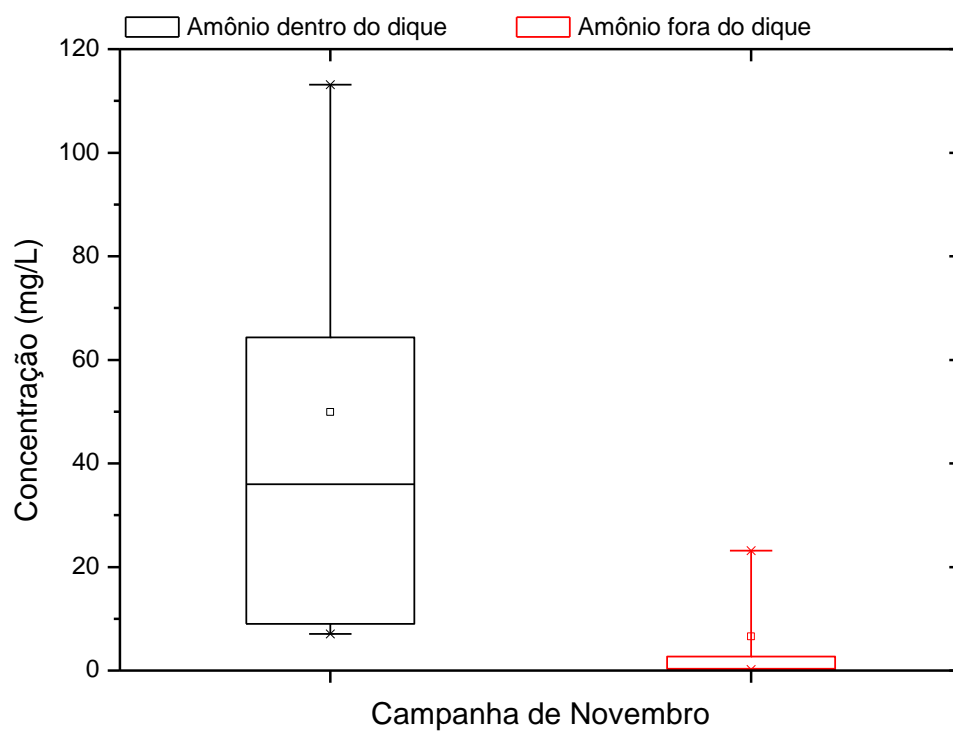
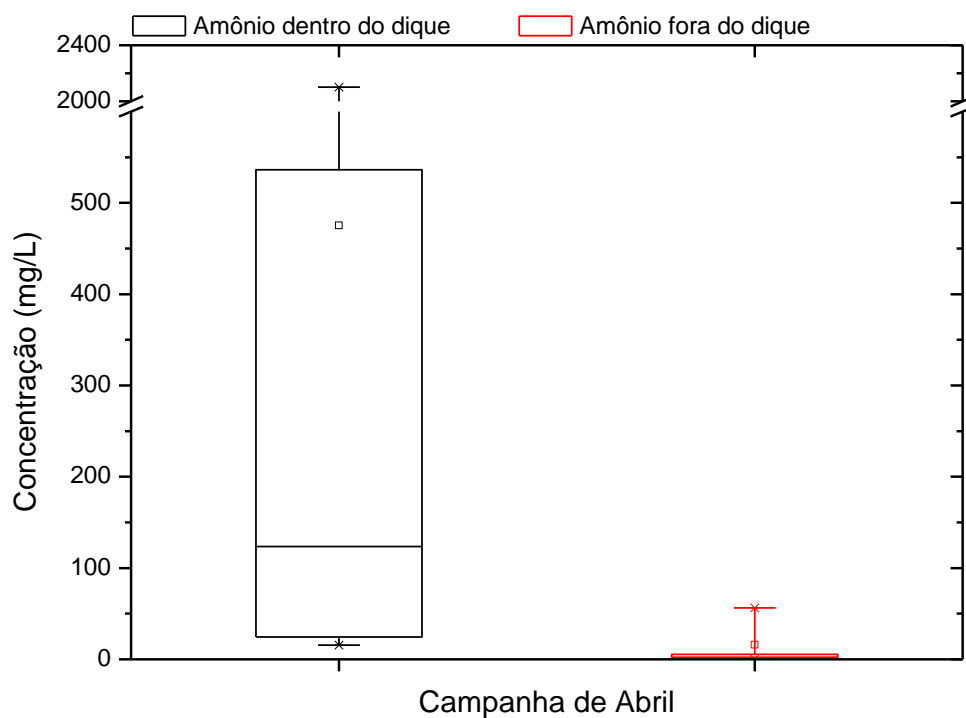


Figura 46 – Diagrama *boxplot* apresentando as concentrações de amônio dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014).

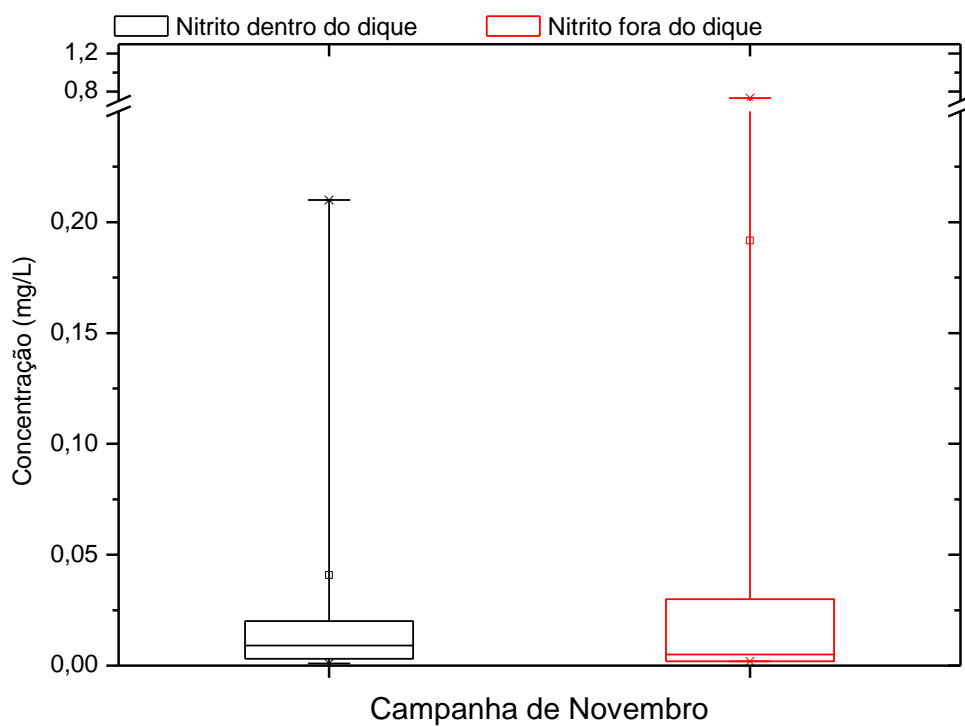
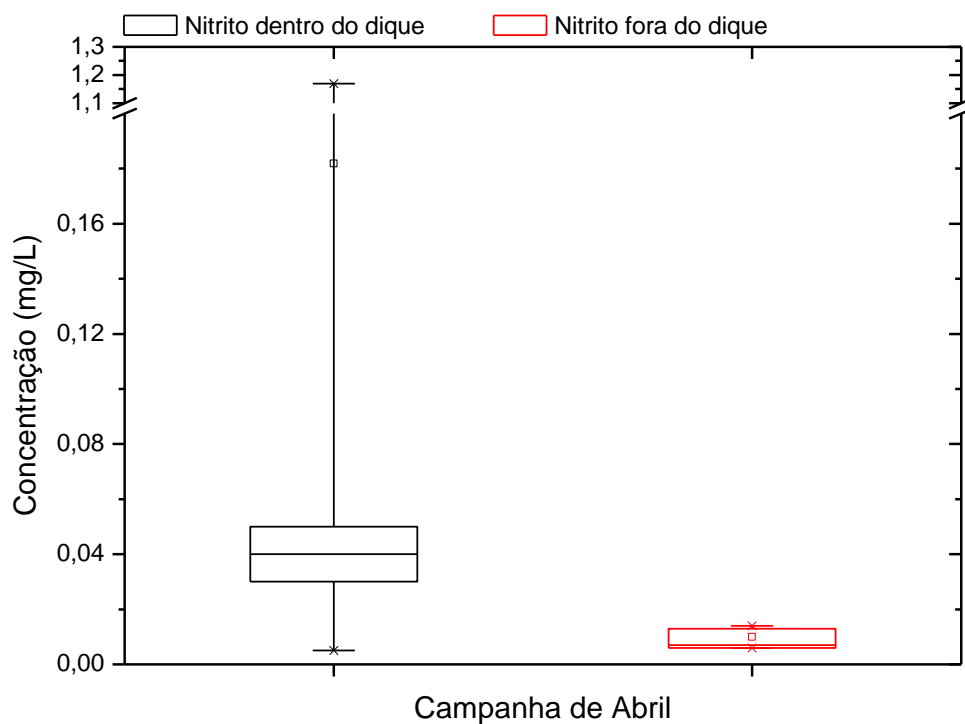


Figura 47 – Diagrama *boxplot* apresentando as concentrações de nitrito dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014).

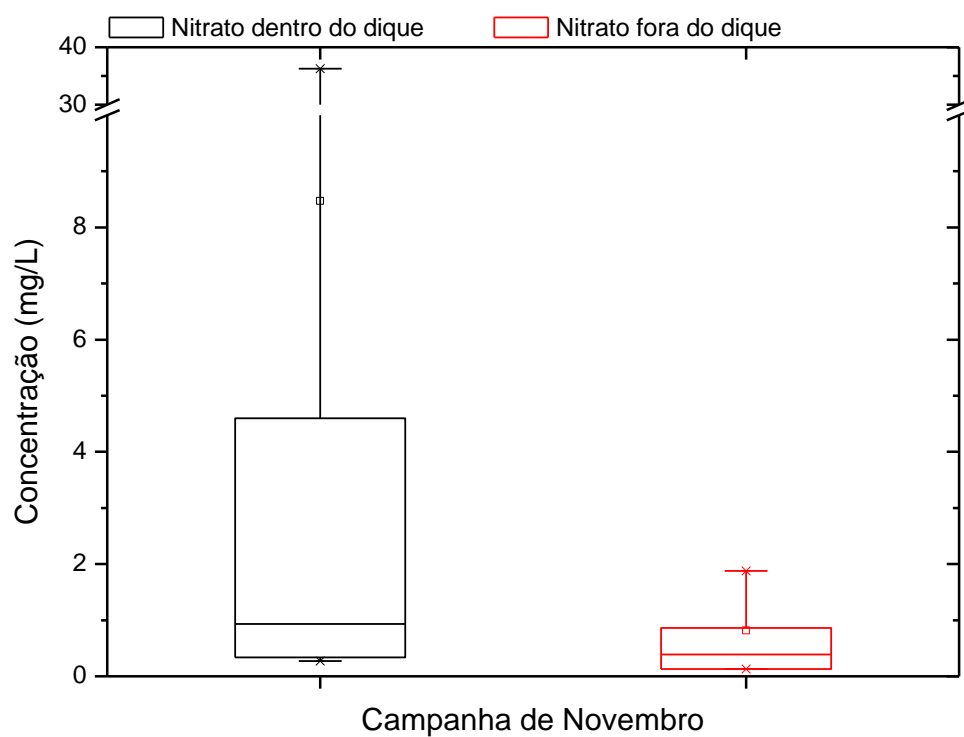
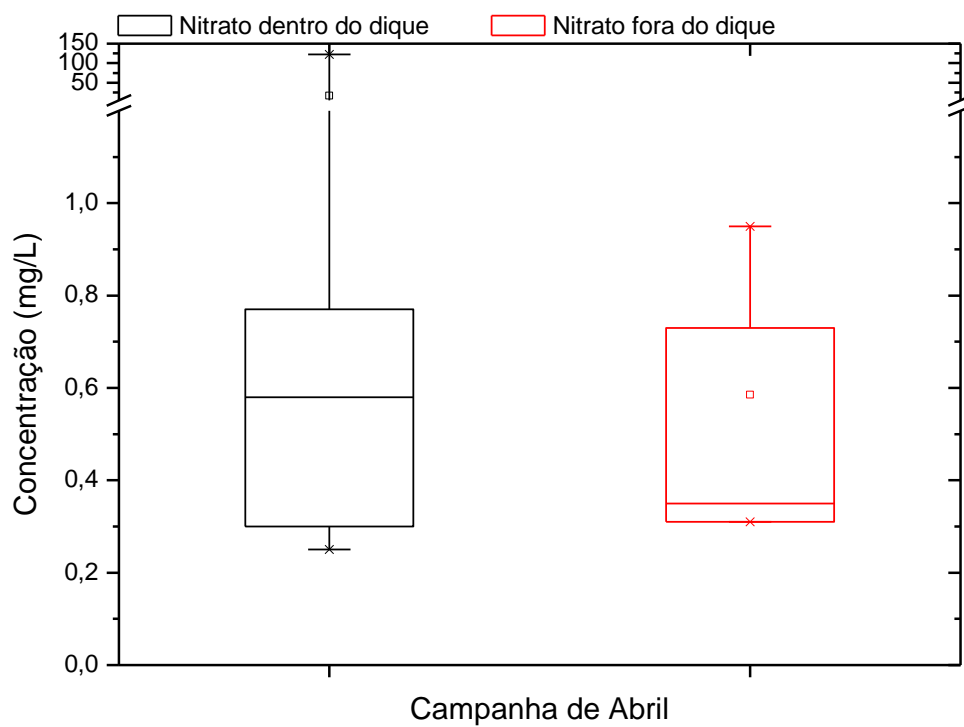


Figura 48 – Diagrama *boxplot* apresentando as concentrações de nitrato dentro e fora do dique nas campanhas de abril e novembro (2014).

5.3. Cinética de degradação em primeira ordem do íon amônio

A cinética da nitrificação nos processos de biotratamento de águas residuais tem sido intensamente estudada e modelada, geralmente usando a cinética de Monod (EPA, 1993). Em contraste, a cinética de nitrificação no subsolo e nas águas subterrâneas recebeu pouca atenção.

Monod e outras expressões cinéticas que incorporam o crescimento microbiano podem ser inadequadas no subsolo e nas águas subterrâneas, onde as condições limitantes significam que o crescimento líquido da biomassa da atividade bacteriana pode ser insignificante.

O pressuposto adotado por DeSimone et al., (1996) e muitos outros é que a degradação de amônio é um processo de primeira ordem, que requer estimativa de um único parâmetro equivalente a uma meia-vida.

Deste modo, a seguir são apresentados os resultados da modelagem referentes às curvas cinéticas de degradação em primeira ordem, dos poços de monitoramento F13 e F16 (representando deslocamento de fluxo de dentro para fora do dique), obtidas através do software *Bioscreen*, para os compostos nitrogenados amônio nas duas campanhas de monitoramento realizadas (abril e novembro de 2014).

Nas **Figuras 49 a 50**, a seguir, são apresentadas as curvas de concentração de amônio em função da distância obtidas a partir do modelo calibrado, para as campanhas de monitoramento realizadas (abril e novembro de 2014).

Através da calibração do modelo para o íon amônio, pode-se observar nas **Figuras 22 e 23** os valores dos coeficientes de degradação em primeira ordem, sendo observado λ ($7,2E-01$ e $2,2E-01$) e o valor de meia vida em anos $0,96$ e $3,10$ para a campanha de abril e novembro, respectivamente. Convertendo-se o valor do coeficiente de meia vida em dias, são obtidos os valores $2,0E-3$ e $6,12E-4$, para as respectivas campanhas de monitoramento; deste modo, apresentando-se o coeficiente em abril como $3,2$ vezes maior do que em novembro, indicando que a taxa não é constante e varia ao longo do ano, embora as razões não estejam claras com os dados disponíveis.

Os valores observados nos coeficientes podem ser correlacionados com a taxa do metabolismo bacteriano, de acordo com os dados acima, observa-se maior em abril do que em novembro; porém na área, observa-se E_h negativo em abril,

indicando ambiente redutor, e ainda, a diminuição das concentrações do íon amônio de abril em relação a novembro, concluindo-se que, de acordo com valores de meia-vida obtidos pela calibração do modelo, as bactérias tiveram maior atividade em ambiente com menor disponibilidade de oxigênio, indicando possivelmente ocorrência do processo de anamox, em que o íon amônio na presença de nitrito é convertido a N_2 em ambiente anaeróbio.

Em novembro, observa-se maior presença de oxigênio dissolvido (Eh positivo) e menor atividade bacteriana comparada a abril, podendo indicar que o processo de atividade bacteriana por via aeróbia não esteja ocorrendo de modo predominante no meio, estando relacionado a algum fenômeno não investigado.

Ressalta-se que a seção filtrante dos poços de monitoramento da área pertencente ao estudo de caso foi instalada abaixo da camada pertencente ao LETA, podendo influenciar nas concentrações dos centros de massa observados. Para calibração do modelo, alguns dados foram inseridos através de dados da literatura, como condutividade hidráulica e porosidade efetiva, pois não foram observados ensaios hidrogeológicos e geotécnicos na área de estudo de caso para obtenção destes dados, portanto, foram considerados para estes parâmetros valores teóricos. Adicionalmente, para calibração do modelo, a massa na área fonte foi superestimada uma vez que estes dados estavam indisponíveis.

Nota-se que o conjunto de dados é insuficiente para permitir conclusões mais aprofundadas sobre a parametrização de modelos cinéticos para os processos de degradação/dissociação do íons amônio em subsuperfície. pois eles são baseados em um conjunto de dados muito limitado e na extrapolação de dados obtidos em estudos mais amplos, sendo essencial uma pesquisa adicional sobre o decaimento de massa do íons amônio através de processos biológicos subterrâneos tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas.

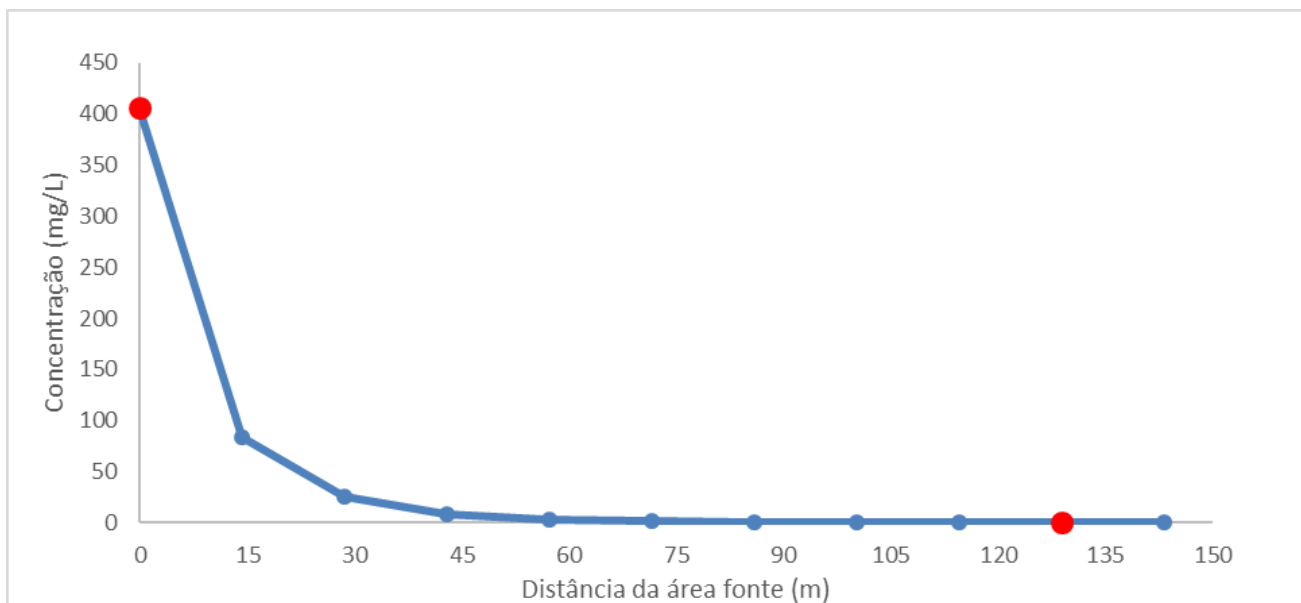


Figura 49 – Curva cinéticas de primeira ordem - Amônio (abril/2014)

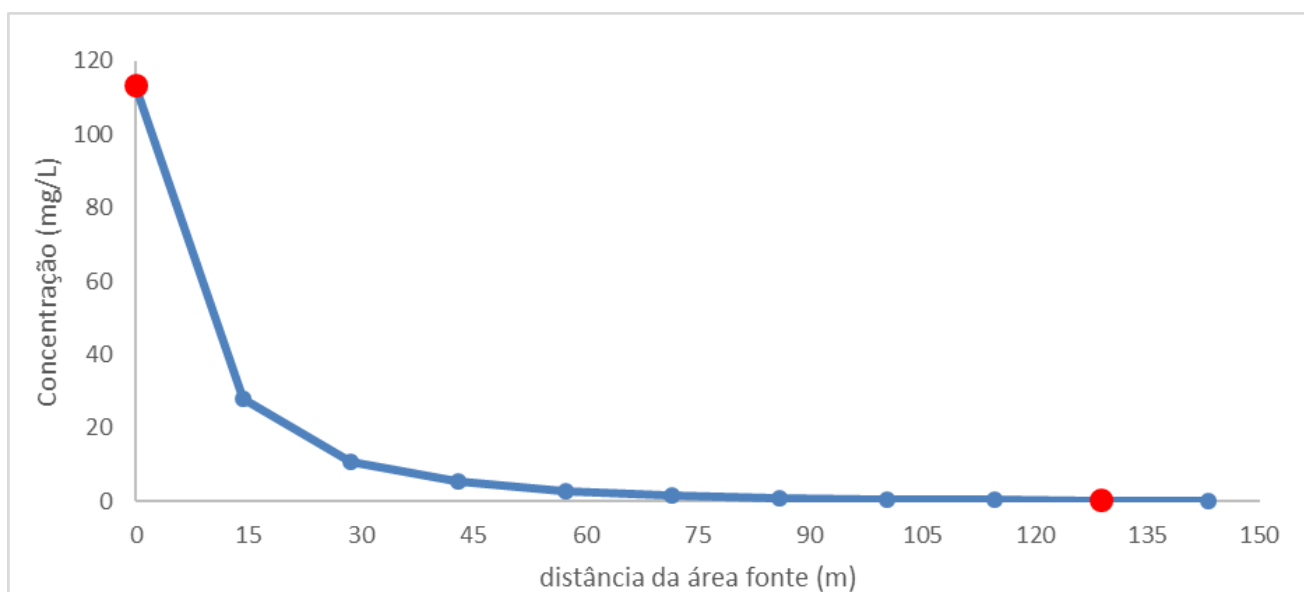


Figura 50 – Curva cinéticas de primeira ordem - Amônio (nov/2014)

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Através da revisão bibliográfica apresentada neste trabalho, o objetivo proposto foi elaborar um Modelo Conceitual para a disposição de LETAs em aterro, com enfoque na degradação de poliacrilamidas, além de se observar sua cinética de degradação, e validá-lo através dos dados apresentados em estudo de caso a partir dos dados de Muchimbane (2016).

De acordo com o Modelo Conceitual elaborado, pela via aeróbia, em que os processos de nitrificação podem ser observados, esperavam-se menores valores de pH (resultado da liberação de íons H^+), assim como ambiente oxidante para ocorrência do processo de nitrificação (meio aeróbio necessita de oxigênio disponível), enquanto na área fora da zona de nitrificação, esperava-se maior valores de pH, presença maior de OD e maiores valores de Eh, uma vez que o oxigênio não estará sendo consumido pelas bactérias nitrificantes, podendo ainda haver incremento de OD pela recarga do aquífero através das precipitações.

Exceção se dá zona anóxica, onde ocorre processo de desnitrificação, ocorrendo consumo de nitratos, liberação de nitrogênio gasoso e oxigênio, além do aumento do pH no meio devido ao consumo de íons H^+ .

No Modelo Conceitual, ainda é possível verificar uma outra via de degradação anaeróbia, pela reação anamox, em que amônio é oxidado e nitrito reduzido, liberando gás nitrogênio, em ambiente redutor. Adicionalmente, podem ser observados o íon amônio e óxido de manganês e hidróxido de ferro (abundantes no solo) sendo oxidados a nitrogênio gasoso, consumindo íons H^+ no meio.

A flutuação do nível de água no aquífero pode influenciar as concentrações observadas, uma vez que conforme se proceda a recarga do aquífero, através da precipitação e infiltração da água no solo, a espessura do aquífero livre pode se tornar maior, entrando em contato com camadas mais superficiais de poliacrilamidas (que antes estavam acima do nível de água), ocorrendo maior lixiviação dos íons presentes nestas camadas e conseqüente aumento das concentrações dos compostos nitrogenados (produtos da degradação das poliacrilamidas), havendo incremento de massa. Esse fenômeno pode estar ocorrendo em conjunto com os processos biológicos já observados, devendo possivelmente estar ocorrendo alternância da dissociação dos compostos nitrogenados por meio aeróbio e anaeróbio, conforme OD disponível no meio.

Através dos dados observados na área de estudo de caso (MUCHIMBANE, 2016), conclui-se que o Modelo Conceitual elaborado para a disposição de resíduos em aterro contendo poliacrilamidas e sua dissociação em compostos nitrogenados pode ser validado, uma vez que a maior parte dos dados observados no estudo de caso estão de acordo com o Modelo, sendo, portanto, possível correlacionar as concentrações dos compostos nitrogenados observados com as poliacrilamidas presentes no LETA depositado na área de estudo de caso.

Ressalta-se que existem muito poucos dados sobre as taxas medidas dos processos biológicos de degradação/dissociação do íon amônio em solos não saturados e aquíferos. A partir da literatura é evidente que esses mecanismos, tanto em meio aeróbio quanto anaeróbio, podem desempenhar um papel significativo na diminuição das concentrações de NH_4 em águas subterrâneas contaminadas, porém demais estudos com maior quantidade de dados disponíveis (como ensaios hidrogeológicos e geotécnicos), além da comparação com campanhas de amostragem sazonais (período chuvoso e seco) adicionais, para melhor entendimento das relações observadas e melhor caracterização do meio físico se fazem necessários para maior detalhamento e calibração do modelo.

Torna-se, portanto, indispensável a discussão sobre quais tipos de polieletrólitos podem ser utilizados no sistema de tratamento de água, pois conforme dados apresentados neste trabalho, em uma das vias observadas, a poliacrilamida utilizada no processo de tratamento pode degradar-se em amônio e por sua vez em nitrato por via aeróbia, contaminando o aquífero local, não se apresentando como resíduo inerte como preconizado pelo mercado e alguns autores.

Adicionalmente, análise molecular metagenômica e RNA 16S são um ponto importante, podendo melhorar deste modo nossa compreensão de como os processos são regulados e interagem na natureza. As interações entre organismos aeróbios e anaeróbios são outra questão importante porque o ciclo do nitrogênio é freqüentemente focado em interfaces oxido-anóxicas e estudos recentes sugerem que microorganismos aeróbicos e anaeróbicos podem coexistir em uma dada faixa substancial de concentração de oxigênio, atuando com maior complexidade no meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMAGID, H.M.; TABATABAI, M.A. **Decomposition of acrylamide in soils.** Journal of Environmental Quality, v. 11, p. 701-704, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público.** Rio de Janeiro, 18p. 1992.

ARCEIVALA, S.J. **Wastewater treatment and disposal.** Marcel Dekker, New York. 892 p., 1981.

AMERICAN WATER WORDS ASSOCIATION – AWWA. **Land Application of Water Treatment Sludges: Impact and management.** USA: AWWARF, 1990.

AMERICAN WATER WORDS ASSOCIATION – AWWA. **Application of Water Treatment Residuals.** USA: AWWARF, 1995.

AMERICAN WATER WORDS ASSOCIATION – AWWA. **Standard For Polyacrylamide.** USA: AWWARF, 2001.

BARBOSA, R.M.; POVINELLI, J.;ROCHA,O.;ESPINDOLA, E.L.G. **A toxicidade de despejos (Iodos) de estações de tratamento de água à Daphnia Similis (Cladocera, Crustacea).** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, Anais... II-008. ABES, Rio de janeiro, p 1-10, 1999.

BARNES, D., BLISS, P.J. **Biological control of nitrogen in wastewater treatment.** E. & F.N. Spon, London, 146 p., 1983.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A., BECKER, M.T. **Geochemical indicators of intrinsic bioremediation.** Groundwater, v. 33, p. 180-189, 1995.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011.** “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo e seu padrão de potabilidade”.

BRADY, N.C., WEIL, R.R. **The nature and properties of soils,** 13th Ed. Prentice-Hall Inc., New Jersey, USA. 960p., 2002.

BULGER, P.R., KEHEW, A.E., NELSON, R.A. **Dissimilatory nitrate reduction in a wastewater contaminated aquifer.** Groundwater, v. 27 (5), p.664-671, 1989.

CARSON, H.S. **Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments.** Marine Pollution Bulletin, v.62 (8), p. 1708-1713, 2011.

CAULFIELD, M.J., QIAO, G.G., SOLOMON, D.H. **Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides.** Chemical Reviews. v.102 (9), p. 3067-3084, 2002.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Qualidade das Águas Superficiais do estado de São Paulo 2014.** São Paulo: CETESB, 520p. 2015.

CLEARY, R.W. **Qualidade da Água Subterrânea,** In: Hidrogeologia Ambiental, Rubem La Laina Porto (editor), Ed. ABRH. 1991.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução de 1984-1986: Artigos 4º e 5º.** Dispõe sobre os limites ou condições estabelecidas para águas. Diário Oficial da União, Brasília-DF, 30 de julho de 1986, p.74, 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições de lançamentos de efluentes e complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2011.

CORDEIRO, J.S. **Importância do tratamento e disposição adequada de lodos de ETAs.** In: REALI, M.A.P. (Coord.) Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

CORDEIRO, J.S.; **Processamento de lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs).** In: ANDREOLI, C.V. (Coord.) Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB 2, 282 p., 2001.

CROLL, B. T.; ARKELL, G. M.; HODGE, R. P. J. **Residues of acrylamide in water.** Water Res. v. 8, p. 989–993.1974.

DAMBRÓS, C.; SILVÉRIOS DA SILVA, J.L. **Recarga y fluctuación do nível de aguas subterrâneas em subcuencas com floresta eucaliptos y nativa.** In: XI

Congreso Latinoamericano de Hidrogeologia. Montevideo. Anais ALHSUD, v.1, p. 1-5, 2013.

DeSIMONE, L.A., BARLOW, P.M. HOWES, B.L. **A nitrogen-rich septage-effluent plume in a glacial aquifer**, Cape Cod, Massachusetts. US Geological Survey Water Supply Paper, v. 245, 1996.

DOWNING, A.L. **Selected subjects in waste treatment**. 3^a ed. Delft, IHE., 1978.

DRISCOLL, G. **Groundwater and wells**. 2^a ed. St Paul; Johnson Division. 1088 p., 1987.

ECKENFELDER, W.W., GRAU, P. **Activated sludge process design and control**. Theory and practice. Technomic Publishing Co, Lancaster, EUA, 268 p., 1992.

EMPLASA. **Carta Topográfica folha Jundiapéba (SP)**, articulação SF-23-Y-D-IV-I-NE-, escala original 1:10.000, 1995.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. **Nitrogen Control**. Manual. Technology Transfer. Cincinnati, 311p., 1993.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. **The nitrogen cycle in soil and groundwater**, Technomic Publishing, Lancaster, 12p., 1994.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. **Guide to good practice for the development of conceptual models and the selection and application of mathematical models of contaminant transport processes in the subsurface**. Reino Unido, 121 p. 2005.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- EPA. **Quality criteria for water**. Washington, D.C.: Office of Water and Hazardous Materials, EPA, 2012..

ERSKINE, A.D. **Transport of ammonium in aquifers: retardation and degradation**. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, v. 33, p. 161-170. 2000.

FEITOSA, F.A.C. ; MANOEL FILHO, J. ; FEITOSA, E.C. ; DMETRIO, J.G.A. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. 3^a Edição Revisada e Ampliada. CPRM Serviço Geológico Nacional, p. 77-91, 2008.

FREEZE, R.A, CHERRY, J.A. **Groundwater**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 604 p., 1979.

JARDIM, W.F. **Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais**. Quim. Nova, v. 37(7), p. 1233-1235, 2014.

FIESSINGER, F.; MALLEVIALLE, J.; & BRUCHET, A. **How safe are organic polyelectrolytes in Water Treatment**. Journal AWWA, 76:2:87, 1984.

GERLICE, A. **Estudo da contaminação pelos metais Cu, Pb, Cd e Zn na rede trófica dos reservatórios de taiapuê e do Parque Ecológico do Tietê**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Saúde Pública. Departamento de Saúde Ambiental. Universidade de São Paulo, São Paulo, 65 p., 2000.

GRANDIN, S.R.; ALEM SOBRINHO, P.; GARCIA JR., A.D. **Desidratação de lodos produzidos em estações de tratamento de água**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal. Anais, ABES, v.2, p. 324-341, 1993.

GRULA, M. M.; HUANG, M.-L.; SEWELL, G. **Interactions of certain polyacrilamides with soil bacteria**. Soil Sci., v.158 (4), p. 291-300, 1994.

HANSON, H., PERLER, A., SAXENA, J. **The regulatory framework for the control and use of organic polyelectrolytes in drinking water**. AWWA Ann. Conf., Las Vegas, Nev., 1983.

HARMS RINGDAHL, P. **Identifying possible sources of ammonium ions and arsenic**. In: groundwater in the Nam Du area, Vietnam, Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), Uppsala, Sweden. 2007.

HEALY, R.W., COOK, P.G. **Using groundwater levels to estimate recharge**. Hydrogeology Journal, v. 10, p. 91–109, 2002.

HERNANDEZ BARAJAS, J.; HUNKELER, D.J.; PETRO, M.J. **Inverse-emulsion polymerization of acrylamide using block copolymeric surfactants: mechanism, kinetics and modelling**. Polymer, v. 38 (2), p. 437-447, 1996.

HILL, A.R. **Nitrate removal in stream riparian zones**. J. Environ. Qual. 25 (44), p. 743-755, 1996.

HIRATA, F.C.A., FERREIRA, L.M.R. **Os aquíferos da bacia do Alto Tietê: Disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição.** Rev. Bras. Geociências, 31 (1): p. 43-50, 2001.

IMBERNON, R.A.L. **Comportamento geoquímico de metais pesados no sistema solo-água da barragem de Taiaçupeba.** Controle ambiental. Relatório Técnico FEHIDRO. 2001.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo.** v. 2, 1981.

KAY SHOEMAKE, L.J.; WARWOOD, M.E.; LENTZ, R.D.; SOJKA, R.E. **Polyacrylamide as a substrate for microbial amidase.** Soil Biol. Biochem, v.30, p.1647-1654, 1998.

KEHEW, A.E. **Applied Chemical Hydrogeology.** Prentice-Hall, Englewood NJ., 2000.

KENDALL, C. **Tracing nitrogen sources and cycles in catchments. Isotope Tracers in Catchment Hydrology.** Kluwer Academic Press Publishers, Boston, p.261-298, 1998.

KRESIC, N. **Groundwater chemistry. Hydrogeology and Groundwater Modeling.** Taylor and Francis Group, Boca Raton, 828 p., 2007

LETTERMAN, R.D. & PERO, R.W. **Contaminants In Polyelectrolytes Used In Water Treatment.** Journal American Water Works Association, v. 82(11), p.87-97, 1990.

LINDENBAUM, J. **Identification of sources of ammonium in groundwater using stable nitrogen and boron isotopes.** Dissertação de Mestrado. Lund University, Lund, Sweden, 2012.

LOBO, A.S.; ZINDER, S.H. **Nitrogen fixation by methanogenic bacteria.** In: Biological Nitrogen Fixation, edited by G. Stacey, R.H. Burris, S.H. Zinder, p. 191-211, CRC Press, Boca Raton, FL. 1992.

LUBBERDING, H.J. **Applied anaerobic digestion.** In: International Course on anaerobic treatment. Wageningen Agricultural University / IHE Delft. Wageningen, 17-28 Jul, 1995.

MACHADO, R.; LUCENA, C.L. & VIEIRA, E.L.; **Análise comparativa entre leitos de secagem tradicional e modificado na desidratação de lodos de estações de tratamento de água**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, XXX, Punta del Leste, Anais, AIDIS, 6 p, 2006.

MACWILLIAMS, D.C; YOCUM, R.H; NYQUIST, E.B. **Functional Monomers: their preparation, polymerization and application**. Ed. M. Dekker, New York, v.1, p.1, 1973.

MINYOUNG, K., INHONG, S., MINKYEONG, K., SEOUNGHEE, K., YOUNGJIN, K., YOUNGHUN, C., MYUNGCHUL, S. **Effect of Polyacrylamide Application on Water and Nutrient Movements in Soils**. Journal of Agricultural Chemistry and Environment, v. 4, p. 76-81, 2015.

MORITZ, J. M. **Current legislation governing clinical waste disposal**. Journal of Hospital Infection, v. 30, p. 521-530, 1995.

MUCHIMBANE, A.B.D.A. **Avaliação da influência da disposição de lodo gerado por estação de tratamento de água (ETA) sobre a qualidade do solo e da água subterrânea na área da barragem Taiapuê, Suzano, SP**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 222 p. São Paulo, 2016.

MULDER, A., VAN DE GRAAF, A.A., ROBERTSON, L.A., KUENEN, J.G. **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**. FEMS Microbiology Ecology, v.16, p. 177–184, 1995.

NEWELL, C.J.; McLEOD, R.K.; GONZALES, J.R. **BIOSCREEN - Natural attenuation decision support system**, Manual de usuário, Versão 1.4 Revisada, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioscrn.html>> Acessado em 10 de novembro de 2017.

PAIVA, G.P. **Estimativa de recarga em uma unidade detrítica de uma microbacia do Rio Piranga (MG)**. Dissertação de mestrado, EEUFV, 138 p., 2006.

RAKHMANNINA, N.A. **Toxicological characteristics of Technical Grade Polyacrylamide**. Chem. Abstracts, 61:15280., 1964.

RAMSDEN, D. K.; FIELDING, S.; ATKINSON, N.; BOOTA, M. **The degradation of polyacrylamide in aqueous solution induced by chemically generated hydroxyl radicals—Part III: Xanthine/xanthine oxidase**. Polymer Degradation and Stability, v.17 (1), p. 49-55, 1987.

REDDY, K.R., PATRICK, W.H. **Nitrification-denitrification at the plant root-sediment interface in wetlands.** CRC Critical Reviews in Environmental Control, v. 34 (6), p. 1004-1013, 1989.

RICHTER, C.A. **Tratamentos de lodos de estações de tratamento de água.** Ed. Edgar Blucher. São Paulo, 2001.

ROBERTSON, W.D., RUSSELL, B.M., CHERRY, J.A. **Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario.** J. Hydrol. 180 (1), p. 267-281, 1996.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. **Norma Técnica SABESP – NTS 233: Polímeros orgânicos base poliácridamida para tratamento em ETAs e ETEs.** Diretoria de Tecnologia e Planejamento, São Paulo, 20 p., 2006.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO – SABESP. **Esquema do funcionamento de uma Estação de Tratamento de Água.** Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>>, acessado em 14 de abril de 2017.

SAEED, T.; SUN, G. **A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media.** Journal of environmental management, v. 112, p. 42-48, 2012.

SCHMIDT, I., SLIEKERS, O., SCHMIDT, M. **Aerobic and anaerobic ammonia oxidizing bacteria—competitors or natural partners.** FEMS Microbiology Ecology, v.39, p. 175-181, 2001.

SETEC. **Funcionamento da Estação de Tratamento de Água de Taiacupeba.** Disponível em: <<http://www.setechidrobrasileira.com.br/port/Projetos/saneamentoagua/estacao-de-tratamento-de-agua-de-taiacupeba>>, acessado em 12 de março de 2017.

SHUPE, R.D. **Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers.** J. Pet. Tech. v. 33(8), p. 1513-1529, 1981.

SLATTER, P.T. **The rheological characterization of sludges.** Water Science and Technology, v.36, n.11, p. 09-18, 1997.

SMITH, E.A.; PRUES, S.L.; OEHME, F.W. **Environmental Degradation of Polyacrylamides**. Ecotoxicology and environmental safety, v. 5, p. 121-135, 1995.

SNOEYNIK, V., JENKINS, D. **Water Chemistry**, John Wiley and Sons, New York, 1980.

TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, S.A. de, SOUZA, N.R. de; JOB, A.E.; GOMES, H.M.; HEITZMANN NETO, J.F. **Caracterização de resíduo de Estação de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE) e o Estudo de viabilidade de seu uso pela indústria cerâmica**. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, XXVIII, Cancún-México, Anais, AIDIS, 1 CD-ROM, 2002.

THOMAS, W.; WANG, D.W. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Ed. John Wiley & Sons: New York, v.1, 169 p., 1985.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 109 p., 2012.

TUKEY, J.W. **Exploratory data analysis**. Addison-wesley, Reading, MA, 1977.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**, 2ª ed., Belo Horizonte: ed. UFMG, 2016.

ZURIMENDI, J. A.; GUERRERO, S. J.; LEON, V. **Polymer**, v. 25, 1314 p., 1984.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for Drinking-Water Quality**, 2nd edition. v. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva. ISBN 92 4 154480 5,1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for drinking-water quality** Vol. 1, Recommendations. 3 ed.,Vol. 1., 2008.