

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DE EFLUENTE E A POSSÍVEL
UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO COMO FONTE ENERGÉTICA**

IVAN FERNANDES DE SOUZA

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp – Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia – Programa de pós-graduação em agronomia “Energia na Agricultura”.

BOTUCATU - SP
Maio – 2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU**

**CARACTERIZAÇÃO DA QUALIDADE DE EFLUENTE E A POSSÍVEL
UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO COMO FONTE ENERGÉTICA**

IVAN FERNANDES DE SOUZA

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Assunta Maria Marques da Silva

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp – Câmpus de Botucatu, para obtenção o título de Mestre em Agronomia – Programa de pós-graduação em agronomia “Energia na Agricultura”.

BOTUCATU - SP
Maio – 2005

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela ajuda em todos os momentos.

A Faculdade de Ciências Agronômicas e ao Departamento de Química e Bioquímica (UNESP) – Botucatu, pela permissão concedida para concluir o Mestrado.

Ao Prof. Dr. Kleber Pereira Lanças, pela oportunidade e indicação.

A Prof^ª. Dr^ª. Assunta Maria Marques da Silva, pela valiosa orientação, conhecimentos, e dedicação.

Aos Funcionários do Departamento de Química e Bioquímica, aos técnicos Luiz Cláudio Corrêa e Vânia Aparecida Ribeiro, aos amigos Jorge e a Prof^ª. Dr^ª. Sandra, pelas importantes cooperações.

Aos Professores da Fatec-Botucatu, Prof. Roberto Antonio Colenci, Prof. Luís Fernando Nicolosi Bravin, Prof. Carlos Roberto Pereira Padovani, Prof. José Benedito Leandro, Prof. João Alberto Borges de Araújo, pela colaboração e incentivo.

Ao Prof. Dr. Carlos Padovani, por sua orientação no estudo estatístico.

A todos os amigos e colegas que colaboraram na nesta pesquisa.

A toda minha Família pela ajuda, aos meus pais José Luiz e Genilda, a minha mulher Élide, e aos meus filhos Daniel, Rafael e Larissa.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
1 RESUMO.....	1
2 SUMMARY.....	3
3 INTRODUÇÃO.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
4.1 Opções de tratamento de esgoto.....	9
4.2 Sistemas de lagoas de estabilização.....	11
4.2.1 Lagoas facultativas.....	11
4.2.1.1 ETE Jardim Paulistano I.....	12
4.2.2 Sistemas de lagoas: anaeróbia seguida por lagoas facultativas (sistema Australiano).....	12
4.2.2.1 ETE Jardim Paulistano II.....	13
4.2.3 Sistemas de lagoas: aerada de mistura completa seguida por lagoa de decantação.....	14
4.2.3.1 ETE Luiza.....	14
4.3 Aspectos microbiológicos.....	15
4.3.1 Microorganismos e sua importância ambiental.....	15
4.3.2 Ação dos microorganismos heterótrofos: aeróbios, anaeróbios e facultativos.....	16
4.4 Resíduos líquidos.....	18
4.5 Impacto ambiental e as atividades relacionadas.....	18
4.6 Aspectos físico-químicos.....	21
4.6.1 Odores em sistemas de esgoto.....	21
4.6.2 Condutividade.....	22
4.6.3 Sólidos.....	22
4.6.4 Potencial hidrogeniônico (pH).....	23
4.6.5 Temperatura.....	24
4.6.6 Turbidez.....	24
4.6.7 Nitrogênio.....	25

4.6.8 Demanda química de oxigênio (DQO).....	25
4.6.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	25
4.6.10 Cádmio.....	26
4.6.11 Chumbo.....	27
4.6.12 Cobalto.....	27
4.6.13 Cobre.....	27
4.6.14 Ferro.....	28
4.6.15 Níquel.....	28
4.6.16 Zinco.....	29
4.7 Aspectos energéticos.....	29
4.7.1 Fontes primárias e secundárias de energia.....	29
4.7.2 Considerações sobre poder calorífico.....	30
4.7.3 Energia calorífica de alguns materiais.....	31
4.7.4 Análise energética brasileira.....	32
4.7.5 Matriz energética brasileira.....	34
4.7.6 Consumos energéticos no setor de transporte.....	35
4.7.7 Biodiesel – combustível verde.....	35
4.7.8 Eletricidade da casca do cupuaçu.....	36
4.8 Aspectos climáticos.....	36
4.9 Emissões atmosféricas.....	37
4.9.1 Partículas totais em suspensão (PTS).....	37
4.9.2 Gases.....	38
4.9.3 Parâmetros de qualidade do ar.....	41
4.10 Aspectos legais.....	45
4.10.1 Histórico da legislação federal.....	45
4.10.2 Histórico da legislação paulista.....	47
4.10.3 Comparação entre os usos e os requisitos de qualidade.....	49
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	50
5.1 Aspectos regionais.....	50
5.2 O sistema e tratamento de esgoto.....	51
5.2.1 Lagoa anaeróbia.....	54

5.2.2 Lagoa facultativa primária.....	54
5.2.3 Lagoa facultativa secundária.....	55
5.3 Locais de coleta das amostras e lançamento do efluente tratado.....	56
5.4 Periodicidade das coletas e amostragem.....	57
5.5 Parâmetros físico-químicos e espécies químicas.....	58
5.5.1 Odores.....	58
5.5.2 Temperatura do efluente e do ar.....	58
5.5.3 Condutividade elétrica (CE).....	59
5.5.4 Medida do potencial hidrogeniônico (pH).....	59
5.5.5 Turbidez.....	59
5.5.6 Sólidos sedimentáveis.....	59
5.5.6.1 Determinação de sólidos sedimentáveis.....	60
5.5.7 Óleos e graxas.....	60
5.5.7.1 Determinação de óleos e graxas.....	60
5.5.8 Demanda química de oxigênio (DQO).....	61
5.5.8.1 Reagentes utilizados na determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	61
5.5.8.2 Determinações da curva de referência e da demanda química de oxigênio (DQO).....	62
5.5.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	63
5.5.9.1 Procedimento para as diluições de demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	64
5.5.9.2 Alguns reagentes utilizados na determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	64
5.5.9.3 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	64
5.5.10 Nitrogênio amoniacal.....	66
5.5.10.1 Determinação da curva de referência para nitrogênio amoniacal.....	66
5.5.10.2 Determinação de nitrogênio amoniacal.....	67
5.5.11 Carbono orgânico total (COT).....	68
5.5.12 Poder calorífico superior (PCS).....	68
5.5.12.1 Amostragem dos resíduos sólidos.....	68

5.5.12.2 Determinação do poder calorífico superior (PCS).....	68
5.5.13 Determinação do poder calorífico superior (PCS), considerando a produção de ácido.....	71
5.5.14 Determinação do poder calorífico superior (PCI).....	72
5.5.14.1 Determinação da porcentagem de hidrogênio.....	73
5.5.14.2 Determinação da porcentagem de enxofre.....	73
5.5.14.3 Determinação da umidade.....	74
5.5.15 Preparação da amostra para determinação de metais no efluente.....	74
5.5.16 Preparação da amostra para determinação de metais no resíduo.....	74
5.5.17 Metal total.....	75
5.5.18 Metodologia estatística.....	78
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
6.1 Parâmetros físico-químicos e espécies químicas.....	80
6.1.1 Cor e Odor.....	80
6.1.2 Índices pluviométricos.....	81
6.1.3 Temperatura do efluente.....	82
6.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH).....	84
6.1.5 Sólidos sedimentáveis (SS).....	86
6.1.6 Óleos e graxas.....	87
6.1.7 Turbidez.....	89
6.1.8 Condutividade elétrica (CE).....	91
6.1.9 Demanda química de oxigênio (DQO).....	93
6.1.10 Carbono orgânico total (COT).....	95
6.1.11 Nitrogênio amoniacal (N-NH ₄).....	97
6.1.12 Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO).....	99
6.1.13 Comparações entre DQO e DBO.....	101
6.2 Teores de metais no efluente e resíduo.....	103
6.2.1 Cádmio.....	104
6.2.2 Cobalto.....	105
6.2.3 Cobre.....	106
6.2.4 Ferro.....	107

6.2.5 Níquel.....	108
6.2.6 Chumbo.....	110
6.2.7 Zinco.....	111
6.3 Poder calorífico superior (PCS) resíduo.....	112
6.4 Poder calorífico inferior (PCI) resíduo.....	114
7 CONCLUSÃO.....	118
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabelas	Páginas
1. Algumas estações de tratamento de efluentes.....	10
2. Inconvenientes do lançamento <i>in natura</i> de esgoto nos corpos d'água.....	19
3. Compostos odoríficos associados com esgoto não tratado.....	21
4. Valores de massa específica e poderes caloríficos inferiores (PCI) de alguns combustíveis.	32
5. Poderes caloríficos superiores (PCS) de alguns materiais.....	32
6. Brasil – Matriz Energética.....	34
7. Matriz Energética – Setor de Transporte (tEP).....	35
8. Dados climatológicos anuais de alguns municípios do Estado de São Paulo.....	37
9. Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2003.....	39
10. Estimativa de emissões atmosféricas relativas à queima de combustíveis nas fontes estacionárias em Sorocaba, Votorantim, Mairinque, Salto de Pirapora e Alumínio.....	40
11. Características e fontes dos principais poluentes na atmosfera.....	42
12. Efeitos sobre a saúde e ambientais dos principais poluentes na atmosfera.....	43
13. Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90).....	44
14. Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90).....	44
15. Associação entre os usos da água e os requisitos de qualidade.....	49
16. Observações relativas à cor e odor no dia da coleta das amostras.....	80
17. Valores médios mensais do potencial hidrogeniônico (pH).....	85
18. Resultados médios mensais dos sólidos sedimentáveis em mL.L ⁻¹	87
19. Resultados médios mensais dos óleos e graxas em mg.L ⁻¹	88
20. Resultados da turbidez em UNT.....	90
21. Resultados médios mensais da condutividade elétrica (CE) em $\mu\text{S.cm}^{-1}$	92
22. Resultados médios da demanda química de oxigênio (DQO) em mg.L ⁻¹	94
23. Resultados médios do carbono orgânico total (COT) em mg.L ⁻¹	96

24. Resultados médios do nitrogênio amoniacal (N-NH ₄) em mg.L ⁻¹	98
25. Resultados médios mensais da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em mg.L ⁻¹	99
26. Valores médios mensais da relação DQO/DBO.....	102
27. Resultados das concentrações de metais no efluente, e médias parciais considerando-se o período chuvoso e seco, em µg.L ⁻¹	103
28. Resultados das concentrações de metais no resíduo, e médias parciais considerando-se o período chuvoso e seco, em µg.L ⁻¹	104
29. Média mensal do poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco e úmido.....	113
30. Poder calorífico inferior (PCI) médio mensal do resíduo seco e úmido.....	114
31. Poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e de alguns combustíveis.....	115
32. Comparação entre o poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e de alguns combustíveis.....	116
33. Comparação entre o poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e as três fontes energéticas mais utilizadas no setor agropecuário.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Páginas
1. Esquema da decomposição da matéria orgânica por microorganismos anaeróbios.....	17
2. Classificação e determinação dos sólidos de amostra de água.....	23
3. Interações entre as fontes de poluição.....	42
4. Vista da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” UNESP, distrito de Rubião Júnior. Botucatu – SP.....	52
5. Sistema de esgoto sanitário, seções longitudinais.....	52
6. Sistema de esgoto sanitário, vista geral.....	53
7. Vista da lagoa de estabilização anaeróbia, entrada do esgoto bruto e plataforma de saída do efluente para a lagoa facultativa primária.....	54
8. Vista da lagoa facultativa primária.....	55
9. Vista da lagoa facultativa secundária (ultima lagoa) direção norte e direção sul.....	55
10. Vista dos pontos de coleta P1 e R1 da lagoa facultativa secundária (ultima lagoa), plataforma com grade submersa e resíduo da borda.....	56
11. Vista dos pontos de coleta P2 e R2 da lagoa facultativa secundária (ultima lagoa), plataforma com grade submersa e resíduo da borda.....	56
12. Vista do decantador (labirinto) e local de lançamento do efluente tratado, em direção ao Córrego dos Cintras.....	57
13. Confeção das pastilhas na prensa.....	69
14. Fixação do cadinho com amostra e fio níquel-cromo no berço do dispositivo.....	69
15. Montagem final dos conjuntos na bomba calorimétrica.....	70
16. Curva de referência para o metal cádmio.....	76
17. Curva de referência para o metal chumbo.....	76
18. Curva de referência para o metal cobalto.....	76
19. Curva de referência para o metal cobre.....	77
20. Curva de referência para o metal ferro.....	77
21. Curva de referência para o metal níquel.....	77
22. Curva de referência para o metal zinco.....	78

23. Comparação entre os índices pluviométricos mensais do ano de 2003 e 2004.....	81
24. Valores médios mensais da temperatura do efluente.....	83
25. Valores mensais médios do potencial hidrogeniônico.....	85
26. Valores médios mensais de óleos e graxas.....	88
27. Valores m mensais de turbidez.....	91
28. Valores médios mensais da condutividade elétrica do efluente.....	94
29. Valores médios mensais da demanda química de oxigênio.....	95
30. Valores médios mensais do carbono orgânico total.....	96
31. Média dos valores mensais do nitrogênio amoniacal.....	99
32. Média dos valores mensais da demanda bioquímica de oxigênio.....	100
33. Relação média mensal entre DQO e DBO.....	101

1 RESUMO

Nesta pesquisa estudou-se a qualidade do efluente do Câmpus da UNESP em Botucatu, distrito de Rubião Junior, tratado através do sistema de lagoas de estabilização de esgoto sanitário, além do potencial energético produzido pelo resíduo da última lagoa aeróbia. Este trabalho foi realizado, no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Botucatu.

Com esse propósito foram analisados a qualidade do efluente tratado, através da determinação de alguns parâmetros físico-químicos, espécies químicas e teores de metais, já no resíduo sólido foram analisados o potencial energético, através do poder calorífico e teores de metais.

A qualidade do efluente tratado e resíduo foram estudadas no período de nove meses (mar/04 a nov/04) com frequência mensal, dividida em duas estações predominantes, a chuvosa e a seca, com o objetivo de detectar possíveis alterações no comportamento do sistema.

Foram determinadas as seguintes variáveis: temperatura do ar e do efluente, potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, turbidez, sólidos sedimentáveis,

óleos e graxas, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, carbono orgânico total, nitrogênio amoniacal e teores de metais (cádmio, cobalto, cobre, ferro, níquel, chumbo e zinco) para o efluente. Para o resíduo, foram determinados o poder calorífico e os mesmos metais.

Os resultados obtidos mostraram que não houveram diferenças significativas entre os pontos de coleta, os períodos de seca e de chuva, também não produziram alterações significativas no comportamento do sistema. De maneira geral, os resultados obtidos dos parâmetros e metais, estiveram em conformidade com os padrões de lançamento exigidos pela legislação estadual e federal.

Os dados discutidos sobre temperatura, não exerceram restrições acentuadas aos processos metabólicos da lagoa, pois não atingiram temperaturas críticas, pH, sólidos sedimentáveis, óleos e graxas, turbidez, condutividade elétrica, carbono orgânico total e nitrogênio amoniacal, indicaram a eficiência do sistema e tendências. A demanda química e bioquímica de oxigênio indicaram interferência da carga orgânica devido ao período atípico, apresentando possível relacionamento com o grau de atividades no Câmpus e as variações em função da biodegradabilidade da matéria orgânica.

No estudo do potencial energético do resíduo, o poder calorífico inferior (PCI), resultou em 13.547,78 kJ.kg⁻¹ para o resíduo seco e 10.568,53 kJ.kg⁻¹ para o resíduo úmido. Apresentou em média um potencial energético equivalente a 30% do poder calorífico da gasolina (38.465,36 kJ.kg⁻¹) e semelhante ao eucalipto (13.813,80 kJ.kg⁻¹).

Comparativamente aos potenciais energéticos de alguns combustíveis como lenha, biogás, etanol e carvão, verifica-se que o potencial quantitativo energético do resíduo é relevante, evidenciando também a viabilidade de utilização.

2 SUMMARY

In this study, the effluent quality from UNESP Campus in Botucatu, Rubião Junior district was studied. Such effluent is treated using the sanitary sewer stabilization lagoons system. Also, the energetic potential which is yielded from the last aerobic lagoon residue. This study was performed at Departamento de Química e Bioquímica in Instituto de Biociências in Universidade Estadual Paulista, Botucatu Campus.

With this purpose, the quality of the effluent treated was assessed, by means of the determination of some physical and chemical parameters, chemical species and metal rates. On the solid residue, the energetic potential was assessed by means of calorific power and metal rates.

The quality of the effluent treated and its residue were studied in a nine-month period (Mar./04 to Nov.04) monthly, divided in two predominant seasons, the rainy one and the dry one, aiming to detect possible changes in the system behavior.

The following variables were determined: air and effluent temperature, hydrogenionic potential, electrical conductivity, turbidity, sedimentable solids, oils and greases, chemical oxygen demands, biochemical oxygen demands, total organic carbon, ammoniac nitrogen and

metal rates (cadmium, cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc) to the effluent. For the residue, the calorific power and the same metals were determined.

The obtained results showed that there were no significant differences between the collection points, the dry and rainy periods, also did not produce significant changes in the system behavior. Generally speaking, the obtained results from the parameters and metals, were according to the release standards demanded by state and federal laws.

The discussed data about temperature did not exert any pronounced restriction to the metabolic lagoon processes, as they did not reach critical temperatures, pH, sedimentable solids, oils and greases, turbidity, electrical conductivity, total organic carbon and ammoniac nitrogen, indicated the efficacy of the system and its trends. The chemical and biochemical demands indicated some interference of the organic load due to the atypical period showing a possible relationship with the level of activities in the Campus and the variations due to the organic matter biodegradability.

In the residue energetic potential study, the inferior calorific power (PCI) resulted in $13.547,78 \text{ kJ.kg}^{-1}$ for dry residue and $10.568,53 \text{ kJ.kg}^{-1}$ for damp residue. It presented, in average, an energetic potential equivalent to 30% of the gasoline calorific power ($38.465,36 \text{ kJ.kg}^{-1}$) and similar to eucalyptus ($13.813,80 \text{ kJ.kg}^{-1}$).

Comparatively to the energetic potential of some fuels as timber, biogas, ethanol and coal, it can be verified that the biomass energetic quantitative potential (residue) is relevant, also proving the feasibility of its usage.

3 INTRODUÇÃO

A evolução da população mundial demorou 10.000 anos para atingir a 1 bilhão de habitantes (de 8000 a.C. a 1850 d.C.) e em apenas 80 anos (de 1850 a 1930) duplicou este número. Estima-se um crescimento anual de 43 milhões de pessoas ao ano, o que significa um aumento de mais 1 bilhão em 23 anos. O fato mais preocupante é que a maior percentagem de crescimento se dá nos países em desenvolvimento, onde a infra-estrutura é deficiente. Os problemas causados pelo crescimento populacional e tecnológico, produzem efeito na degradação ambiental (NUVOLARI, 2003).

É inegável a necessidade de medidas de controle urgente dos agentes poluidores resultantes das atividades econômicas atuais, no sentido de assegurar, mecanismos que impeçam a ocorrência de prejuízos irreparáveis ao meio ambiente, adaptado e adequado a nossa realidade econômica e tecnológica (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Existem várias técnicas atualmente utilizadas para o tratamento de esgoto sanitário, desde as simples lagoas de estabilização aos sofisticados sistemas de lodos ativados, RAFA (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e manto de lodo), FAFA (Filtros Anaeróbio de Fluxos Ascendentes) (NUVOLARI, 2003).

Esgoto sanitário, segundo a norma brasileira NBR 9648, ABNT (1986) apud Nuvolari (2003), é “despejo líquido constituído de esgoto doméstico e industrial, água de infiltração e contribuição pluvial parasitária”, definindo ainda:

- a) esgoto doméstico é o “despejo líquido resultante do uso da água para higiene e necessidades fisiológicas humanas”;
- b) esgoto industrial é o “despejo líquido resultante dos processos industriais, respeitando os padrões de lançamento estabelecidos”;
- c) água de infiltração é “toda água proveniente do subsolo, indesejável ao sistema separador e que penetra nas canalizações”;
- d) contribuição pluvial parasitária é “a parcela do deflúvio superficial inevitavelmente absorvida pela rede de esgoto sanitário”.

O destino do esgoto sanitário na maioria das vezes, são cursos de águas, lagos e oceano, mas também pode ser o solo convenientemente preparado para receber a descarga efluente do sistema, que previamente condicionado, é lançado ao corpo receptor finalmente.

O esgoto sanitário “in natura” contribui no processo de fertilização das águas, gerando o efeito cumulativo de nutrientes. Substâncias como oxigênio, carbono, nitrogênio e fósforo, são introduzidas em reservatórios, ficando retidas nos vários níveis tróficos do ecossistema aquático, e em razão desse efeito cumulativo, o potencial de crescimento das algas aumenta gradativamente no decorrer do tempo, degradando-se em compostos orgânicos, aumentando assim, a quantidade de matéria orgânica igual que chega ao reservatório (VALENTE et al 1997).

Ainda segundo Valente et al (1997) a eutrofização causa diversos prejuízos devido o desenvolvimento de plantas aquáticas (submersa e flutuante): aumentam o consumo de oxigênio; quando morrem entram em decomposição; alguns tipos de algas tóxicas causam sabor na água e mau cheiro; e dificultam a navegação.

De acordo com Cudmore & Tipler (1994), Menz (1995), Watts (1993) apud Ribeiro (2003), o odor é “uma sensação associada a uma variedade de combinações que, quando presente em concentrações suficientemente altas no ar, provoca respostas nos indivíduos expostos”, e leva-se em consideração que os indivíduos exibem grande variação

estatística na sensibilidade fisiológica perante aos odores, podendo chegar a uma sensibilidade de 100 a 1000 vezes sensíveis, se comparadas.

Segundo Schierup et al (1990), Verhoeven & Meuleman (1999) apud Nogueira (2003), experiências com áreas alagadas construídas na Europa têm mostrado que sistemas com taxa de aplicação de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{PE}^{-1}$ (1 PE = 150 L de esgoto por pessoa por dia) de esgoto doméstico possuem capacidade de remoção de 80-95% da demanda química de oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio DBO_5 , 35% do nitrogênio (N); e 25% do fósforo (P), e ainda “que essa remoção de nutrientes pode ser otimizada para 50% para N e 40% para P sob estas mesmas taxas de aplicação”.

O uso agrícola da água ocupa um lugar de destaque, representando atualmente, 66% do consumo total, conectado ao fator consumo da evapotranspiração das culturas agrícolas que incorpora o vapor d'água à atmosfera. Viabiliza-se a utilização na agricultura de corpos d'água que recebem lançamento de esgoto sanitário não tratado, pois atendem as exigências de padrões de qualidade, determinados pela legislação, e que em determinadas condições, pode até promover a sua recuperação (TELLES, 2003).

De acordo com Braile & Cavalcanti (2003), a poluição patogênica das enfermidades veiculadas pela água, requer o uso de estação de tratamento. A poluição total definida como aqueles onde os corpos d'água tornam-se afetados pela carga poluidora que recebem, com sólidos em suspensão e consumo de oxigênio, os prejuízos à população podem ser reduzidos com estações de tratamento de água e esgoto eficientes. A poluição química é cada dia maior, em função da quantidade de água retirada dos rios, a reutilização e a mais diversa poluição neles descarregadas, onde surgem problemas gerados pelos sólidos dissolvidos, compostos químicos sofisticados como organofosforados, policlorados e bisfenóis que não podem ser detectados em baixíssimas concentrações, tornando a água imprópria ao usuário no decorrer do tempo.

Bertani & Valente (2001) evidenciam a necessidade de tratamento de esgoto nas cidades e os prejuízos causados pela poluição nos rios urbanos que passam a funcionar como um sistema de tratamento de esgoto a céu aberto, causando proliferação de insetos, transmissão de doenças, enchentes, desvalorização das propriedades ribeirinhas, poluição com cargas de espécies químicas. Contribui com a poluição e eutrofização dos rios, represas, hidrelétricas, através das micro bacias tributárias, onde tem efeito cumulativo.

Como a energia, é um setor estratégico para o desenvolvimento do país, assim sendo, a procura de energia alternativa para suprimento, proveniente da biomassa, que possa reduzir essa defasagem, é de grande interesse.

Na década de 40 a biomassa era responsável por cerca de 83% da oferta da energia interna do Brasil, dos quais 81% da lenha e 2% do bagaço de cana, e com o uso crescente dos derivados de petróleo e o desenvolvimento da hidroeletricidade, foi diminuindo a participação da biomassa, chegando em 1996 a 21,4%, sendo 9,6% de lenha, 10,2% de produtos de cana (caldo de cana, melaço e bagaço) e 1,6% de lixívia e outros resíduos (CARVALHO & JÚNIOR, 2001).

A realidade energética atual, com base na crise energética de 2001, favoreceu o retorno das fontes alternativas de energia no setor energético nacional, com o Programa de Incentivo a Fontes Alternativas (PROINFA), programa criado em 26 de Abril de 2002, para incentivar a geração de fontes alternativas como por exemplo, a biomassa, pois prevê que em dez anos as fontes renováveis de energia representem 10% da capacidade instalada no Brasil (VIANA, 2003; ROSA, 2003).

Segundo Neiva (1980), Martins (1980) apud Queiroz & Filho (2002), se mantida as atuais taxas de crescimento industrial, associado ao desenvolvimento das forças produtivas, as reservas fósseis (carvão mineral, gás natural e petróleo), se esgotarão nos próximos 50 a 100 anos, evidenciado a necessidade de se buscar novas fontes de energias renováveis.

O objetivo deste trabalho foi detectar a qualidade do efluente do Câmpus da UNESP em Botucatu, distrito de Rubião Junior, tratado através do sistema de lagoas de estabilização de esgoto sanitário, e o potencial energético do resíduo produzido pela última lagoa. Para tanto, a qualidade do efluente tratado foi analisada através da determinação de alguns parâmetros físico-químicos, e no resíduo sólido, pela determinação do poder calorífico inferior e o teor total de metais.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Opções de tratamento de esgoto

A questão de como e quando se deve tratar o esgoto sanitário, depende da maneira criteriosa de como o lançamento está sendo feito. Na hipótese de um pré-tratamento (remoção de sólidos grosseiros e areia), ou sem prévio tratamento, onde não ocasione prejuízos estéticos e sanitários desta água, levando ainda em consideração as vazões máximas de esgoto, em função das vazões mínimas do rio e a quantidade de carga poluente. O nível de tratamento vai depender da análise das condições locais (NUVOLARI, 2003).

As decisões podem ser facilitadas em função do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), instrumentos obrigatórios pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), 001/86 (BRASIL, 1986).

O sistema sanitário deve possuir efetivo planejamento e monitoramento, tendo a sua sustentabilidade de forma eficiente e econômica quando são implantados, visando a possibilidade de expansão urbana e o desenvolvimento (DAEE, 2004).

Através dos parâmetros definidos pelos princípios da sustentabilidade, sob o ponto de vista econômico, social e ecológico, em uma estação de tratamento de esgoto (ETE), considera-se a relação entre o número de habitantes atendidos e a área ocupada (lagoas anaeróbia mais facultativa, $1,74 \text{ m}^2/\text{habitante} + 30\% = 2,26 \text{ m}^2/\text{habitante}$) além do custo. Outros parâmetros como potência dos equipamentos instalados, consumo anual de energia elétrica, relação entre a massa de sólidos, remoção dos nutrientes (nitrogênio e fósforo), além da eficiência, confiabilidade do sistema, simplicidade operacional, avaliação da vida útil, e finalmente comparações entre tratamentos por lagoas com ou sem aeração, facultativa ou anaeróbia mais facultativa, digestores anaeróbio de fluxo ascendente, devem ser também considerados (FEC, 2004).

No segmento de obras realizadas no setor de saneamento, conforme Sistemas (2003), a Tabela 1, apresentam as relações entre a vazão, carga, e população de algumas Estações de Tratamento de Efluentes:

Tabela 1. Algumas estações de tratamento de efluentes

<i>Empresas</i>	<i>Cidades</i>	<i>Tipos de Esgoto</i>	<i>Vazões $\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$</i>	<i>Vazões L.s^{-1}</i>	<i>Carga Orgânica kg DBO.dia^{-1}</i>	<i>Equivalência por habitantes</i>
A.Gutierrez	Luanda/ANGOLA	Sanitário	270	3,1	81	1.500
Battefeld	Osasco/SP	Orgânico	60	0,7	27	500
Graja Itambi	S. J.dos Campos	Org.Indl	1000	11,6	2.430	45.000
Hospital S.J	C.Grande/MS	Sanitário	290	3,4	70	1.300
Palatino	Petrópolis/RJ	Sanitário	13652	158,0	2.567	47.543
Penitenc.Est	Guarulhos/SP	Sanitário	520	6,0	156	2.900
Piabinha	Petrópolis/RJ	Sanitário	21463	248	4923	91.174
Resort Ingl.	Florianópolis/SC	Sanitário	126	1,5	34	630
Ribeirão	Camapuã/MS	Sanitário	1382	16	432	8.000
SABESP	B. Jaraguá-SP	Sanitário	1600	18,5	540	10.000
Sadia	F.Guedes/SC	Orgânico	800	9,3	8.100	150.000

Adaptado de Sistemas (2003).

4.2 Sistemas de lagoas de estabilização

A relação comum entre seres humanos e lagoas (usadas para recreação, turismo, fornecimento de água, etc.), contribui para o estabelecimento de rotas de disseminação de microorganismos patogênicos, devido ao lançamento de efluentes domésticos, hospitalares, incluindo aqueles carreadores de genes de resistência antimicrobianos e cepas multirresistentes e a utilização de água para limpeza de baias, compromete a qualidade dos mananciais devido à contaminação bacteriológica e química (COSTA & MEDRI, 2002).

As lagoas de estabilização apresentam um excelente desempenho quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes, coliformes fecais e vem sendo muito utilizadas, por oferecer baixos custos de implantação e manutenção (COSTA & MEDRI, 2002).

Dependendo da área disponível, topografia do terreno, grau de eficiência desejado, segundo FEC (2004), podem ser empregados os sistemas de lagoas de estabilização destinadas a remoção da matéria orgânica: lagoas facultativas; sistemas de lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas (sistema Australiano); lagoas aeradas facultativas; sistemas de lagoas aeradas de mistura completa seguida por lagoas de estabilização e a lagoa de maturação que tem por objetivo a remoção de patogênicos (alternativa mais barata à outros métodos como o de desinfecção por cloração).

4.2.1 Lagoas facultativas

Constitui-se unicamente de processos naturais, que podem ocorrer em três zonas: zona anaeróbia, zona aeróbia e zona facultativa. O caminho de entrada e saída do efluente de uma extremidade a outra da lagoa, pode demorar vários dias, onde sofrerá os processos de purificação; na zona anaeróbia, a matéria orgânica em suspensão (DBO particulada) sedimenta-se formando o lodo de fundo; na zona aeróbia, a matéria orgânica dissolvida (DBO solúvel) e a suspensão de pequenas dimensões (DBO finamente particulada), são estabilizadas, enquanto as bactérias produzem gás carbônico e consomem o oxigênio

através da respiração ($\text{matéria orgânica} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia}$), as algas produzem oxigênio e consomem gás carbônico na realização da fotossíntese ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia solar} \rightarrow \text{matéria orgânica} + \text{O}_2$); na zona facultativa, ocorre a estabilização da matéria orgânica por meio de bactérias facultativas (podem sobreviver tanto na ausência quanto na presença de oxigênio) (FEC, 2004).

4.2.1.1 ETE Jardim Paulistano I

Segundo FEC (2004), a estação de tratamento de esgoto (ETE) foi implantada no ano de 1981 e atende ao bairro Jardim Paulistano I pertencente ao município de Franca. O tratamento de esgotos é realizado através de uma lagoa facultativa. Esta estação atende atualmente 8.627 habitantes e no final de plano atenderá 9.718 habitantes. Outras informações sobre a estação:

- a) a capacidade nominal do sistema existente é de $14,96 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ e o volume médio diário de esgoto tratado atualmente é de $1.149,10 \text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$.
- b) a área espelhada da lagoa facultativa é de 17.954m^2 .
- c) desempenho da lagoa (parâmetros DQO e DBO) são respectivamente 62,9% e 77,8% (valores médios);
- d) atualmente a ETE enfrenta problemas operacionais devido às ligações clandestinas de esgoto na rede de águas pluviais e também devido à proximidade de áreas residenciais que podem ser afetadas pelos odores gerados.
- e) a lagoa atende aos padrões de lançamento.

4.2.2 Sistemas de lagoas: anaeróbia seguida por lagoas facultativas (sistema Australiano)

As lagoas anaeróbias variam de 3,5 a 5 m de profundidade, e tem a finalidade de impedir que o oxigênio produzido pela camada superficial seja transmitido às camadas inferiores. Nesta lagoa é lançada uma grande quantidade de efluente por unidade de

volume, para garantir condições de anaerobiose (o consumo de oxigênio será superior ao repostado pela superfície), e o oxigênio produzido pelas algas na superfície e pela reaeração atmosférica, é desprezível. No processo anaeróbico, a decomposição da matéria orgânica gera subprodutos de alto poder energético (biogás), onde a disponibilidade de energia para reprodução e metabolismo das bactérias é menor que no processo aeróbico (FEC, 2004).

Sperling (1996), apud FEC (2004), discorre sobre a eficiência da lagoa anaeróbia, informando que é da ordem de 50 a 60% de remoção da DBO, necessitando assim, de outra unidade de lagoa facultativa (área menor devido o pré-tratamento na lagoa anaeróbia), e que representa uma economia de 1/3 da área ocupada por uma lagoa facultativa trabalhando com unidade única para tratar a mesma quantidade de esgoto. Recomenda ainda, que o sistema seja localizado em áreas afastadas, longe de bairros, residências, devidos a presença dos maus odores, provenientes da liberação de gás sulfídrico, conforme informações sobre a ETE Jardim Paulistano II.

4.2.2.1 ETE Jardim Paulistano II

A ETE Jardim Paulistano II atende aos bairros Jardim Paulistano II e Jardim Brasilândia, ambos pertencentes ao município de Franca. O tratamento dos esgotos é realizado através de um Sistema Australiano (lagoa anaeróbia + lagoa facultativa) + uma lagoa de maturação (para a remoção de patogênicos). A população atendida pela ETE atualmente é de 17.385 habitantes. Outras informações sobre a estação:

- a) a capacidade nominal do sistema é de $10,84 \text{ L.s}^{-1}$ e o volume diário médio de esgoto tratado é de $2306,08 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$.
- b) as áreas espelhadas das lagoas são de 2.092 m^2 (lagoa anaeróbia), 4.020 m^2 (lagoa facultativa) e 5.550 m^2 (lagoa de maturação).
- c) o sistema Australiano foi implantado em 1983 e lagoa de maturação em 1995.
- d) o desempenho da lagoa (parâmetros DQO e DBO) é respectivamente 82,14% e 83,62% (valores médios);

- e) atualmente a ETE enfrenta problemas operacionais devido à proximidade das moradias que podem ser afetadas pelos odores gerados.
- f) os padrões de lançamento são atendidos pelo sistema.

4.2.3 Sistemas de lagoas: aerada de mistura completa seguida por lagoa de decantação

Neste sistema, a oxigenação é suficiente para manter os sólidos em suspensão e a biomassa dispersa na massa líquida; portanto, o efluente que sai da lagoa aerada de mistura completa, possui grande quantidade de sólidos suspensos e não é adequado para ser lançado diretamente no corpo receptor, necessitando da unidade complementar, lagoa de decantação, para que ocorra a sedimentação e estabilização destes sólidos, com tempo de detenção na ordem de 2 dias, e a remoção de lodo é feita geralmente com intervalo de 1 a 5 anos, conforme informações sobre a ETE Luiza (FEC, 2004).

4.2.3.1 ETE Luiza

A ETE Luiza atende ao bairro Jardim Luiza pertencente ao município de Franca. O sistema utilizado para o tratamento de esgotos é o de lodos ativados por aeração. A ETE possui uma área total de 10.000 m² sendo a área construída de 6.000 m² Outras informações sobre a estação:

- a) a capacidade nominal do sistema existente é de 45 L.s⁻¹ e, o volume diário médio de esgoto tratado atualmente é de 1.037 m³.dia⁻¹.
- b) a ETE atende 1.200 habitantes e no final de plano atenderá 4.500 habitantes.
- c) o consumo médio mensal de energia elétrica é de 60.600 kWh e a potência instalada no sistema é de 330 kW.

- d) é produzido mensalmente pela ETE 8,01 m³ de lodo com um teor de sólidos secos presentes de 14% . O lodo produzido é destinado para a agricultura.
- e) a ETE utiliza-se de Polímero para a desidratação do lodo (19 kg).
- f) o desempenho da lagoa (parâmetros DQO e DBO efluente final), são respectivamente 154 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹ (valores médios);
- g) o sistema atende aos padrões de lançamento.

4.3 Aspectos microbiológicos

Segundo Hammer (1975), apud Macedo (2001), o esgoto doméstico bruto, geralmente contém mais de 3 milhões de coliformes por 100 mL. Bactérias coliformes, como *Escherichia coli*, e os estreptococos fecais (enterecocos), em média 50 milhões por grama.

Na portaria 36 do Ministério da Saúde, são definidos coliformes como todos os bacilos gram-negativos aeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativa capazes de crescer na presença de sais biliares ou outros compostos ativos de superfície (surfactantes) com propriedades similares de inibição de crescimento e que fermentam a lactose com produção de aldeído, e gás a 35°C, em 24-48 horas. Para recursos hídricos enquadrados na Classe 3 da Resolução n°. 20 do CONAMA, define o número de coliformes fecais até 4.000 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês (MACEDO, 2001).

4.3.1 Microorganismos e sua importância ambiental

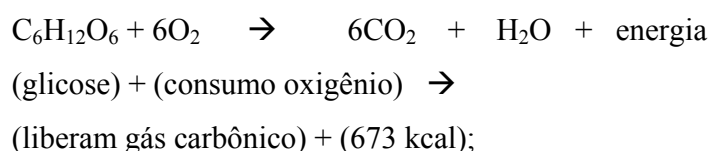
Pelo lançamento da matéria orgânica contida no esgoto em um corpo d'água, estabelecem as condições necessárias para o crescimento dos microorganismos decompositores aeróbios, que se alimentarão dessa matéria orgânica e consumirá o oxigênio dissolvido. O oxigênio dissolvido é o limitador do crescimento bacteriano, quando se aumenta a quantidade de matéria orgânica disponível na água, podendo vir até se extinguir, criando assim, novas condições para outros tipos de microorganismos; os facultativos (que se

alimentam da matéria orgânica, tanto na presença como na ausência de oxigênio dissolvido) e os estritamente anaeróbios (que se alimentam da matéria orgânica, na ausência de oxigênio dissolvido) (NUVOLARI, 2003).

4.3.2 Ação dos microorganismos heterótrofos: aeróbios, anaeróbios e facultativos

Os microorganismos chamados de heterótrofos saprófitas, responsáveis pela decomposição da matéria orgânica, conforme Figura 1, segundo Nuvolari (2003), possuem como principais características:

- a) os aeróbios utilizam o oxigênio molecular O_2 livre ou oxigênio dissolvido, e no interior da célula ocorre a reação:



- b) os anaeróbios vivem em ambientes sem oxigênio livre, e no primeiro estágio, ocorre a fermentação \rightarrow microorganismo hidrolítico e fermentativos: $C_2H_{12}O_6 \Leftrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$;

- c) no segundo estágio, ocorre a formação de hidrogênio \rightarrow bactérias acetanogênicas: $2C_2H_5OH + 2H_2O \Leftrightarrow 2CH_3COOH + 4H_2$;

- d) no terceiro estágio, ocorre a formação de metano \rightarrow bactérias metanogênicas: pela redução do CO_2 : $\rightarrow CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ e pela descarboxilação do acetato: $\rightarrow 2CH_3COOH \Leftrightarrow 2CH_4 + 2CO_2$.

- e) os facultativos podem viver com ou sem oxigênio livre, quando estiver terminando o oxigênio dissolvido ($< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$), eles agem; $C_6H_{12}O_6 + 6CO_2 \rightarrow 6CO_2 + H_2O + \text{energia (673 kcal)}$, em condições aeróbias; $2 NO_3^- + 2H^+ \rightarrow N_2 + 2,5 O_2 + H_2O$, em condições anóxicas - desnitrificação;
 $2CH_3COOH + SO_4^{-2} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 2 H_2O + 2CO_2$, em condições anaeróbias dessulfatação;

$4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, em condições anaeróbias –
 metanogênese - hidrogenotrófica; $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, em
 condições anaeróbias – metanogênese - acetotrófica.

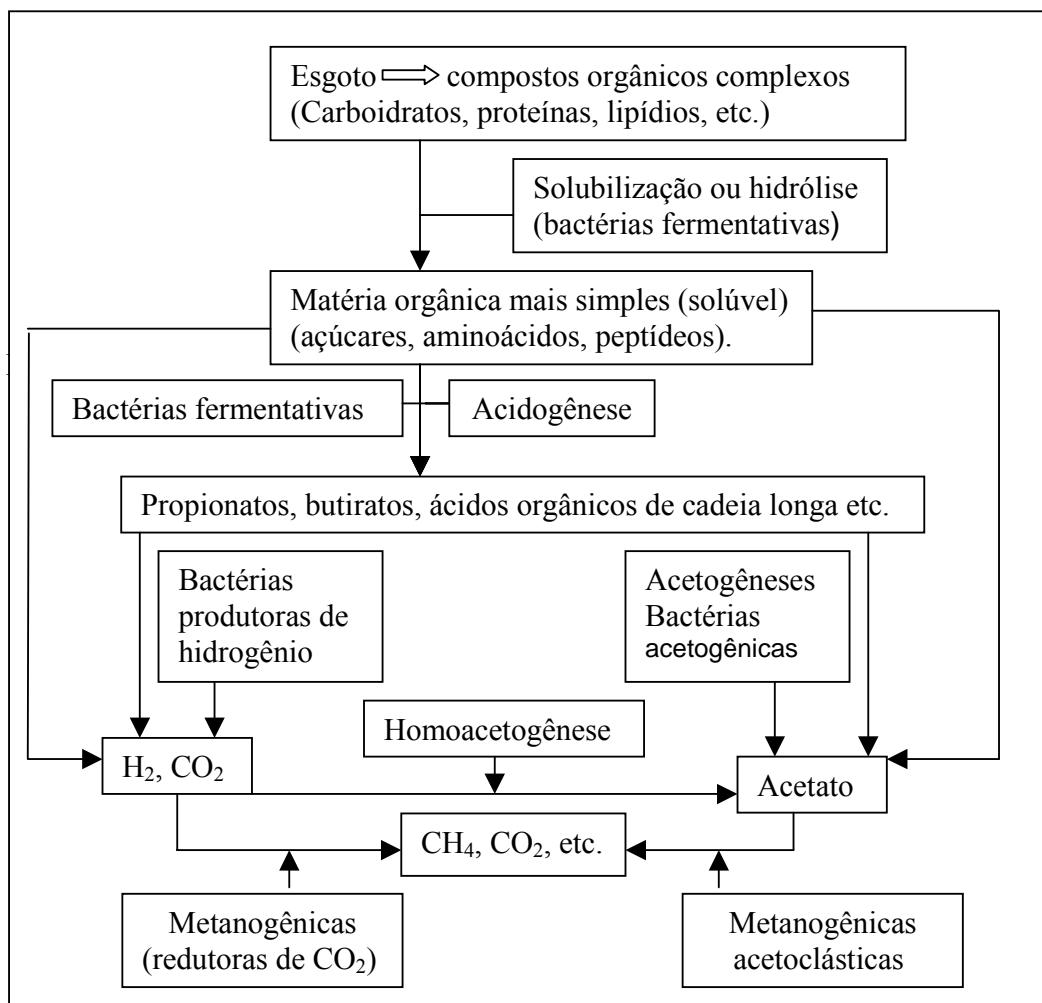


Figura 1. Esquema da decomposição da matéria orgânica por microorganismos anaeróbios.
 Adaptado de Nuvolari (2003).

4.4 Resíduos líquidos

As conseqüências da expansão demográfica e industrial nas últimas décadas comprometeram as águas do mar, rios e reservatórios. O problema tem-se agravado em função da velocidade na aplicação de medidas corretivas para reverter a situação. Um plano que contemple a gestão desses recursos, tem como meta, o aperfeiçoamento e desenvolvimento de técnicas, tratamento e recuperação de mananciais (CETESB, 2003).

Carioca & Aurora (1984), discorrem sobre o esgoto urbano, conceituando-o como água suja, com características variáveis, em função de sua origem. Descrevem o tratamento, visando à recuperação da qualidade das águas, tornando-as adequadas para lançamento em corpos receptores e que esta recuperação produz lodo, que contém grande concentração de sólidos, com elevada proporção de matéria orgânica instável, constituindo-se em excelente substrato para o processo de digestão.

As causas da poluição das águas estão em função dos efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias), efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial), carga difusa urbana e agrícola (poluentes advindos da drenagem destas áreas; fertilizantes, defensivos agrícolas, detritos de animais e material em suspensão) (CETESB, 2003).

4.5 Impacto ambiental e as atividades relacionadas

O esgoto sanitário apresenta constituintes do esgoto doméstico, podendo conter esgotos de origem comercial, industrial e institucional. A composição do esgoto sanitário em média é de 99,9% de água e apenas 0,1% de sólidos, sendo que 75% desses sólidos são constituídos de matéria orgânica em processo de decomposição, onde proliferam microorganismos, podendo ocorrer organismos patogênicos, que são oriundos das fezes humanas e metais pesados se oriundos de efluentes industriais. Os inconvenientes são citados na Tabela 2, (NUVOLARI, 2003).

Tabela 2. Inconvenientes do lançamento *in natura* de esgoto nos corpos d'água

<i>Parâmetros</i>	<i>Inconvenientes</i>
Matéria orgânica solúvel	Provoca a depleção (ou mesmo a extinção) do oxigênio dissolvido, contido na água dos rios e estuários. Mesmo tratado, o despejo deve estar na proporção da capacidade assimilada do curso d'água. O fenol, por exemplo, pode causar gosto e odor às fontes de abastecimento de água.
Elementos potencialmente tóxicos	Por exemplo: cianetos, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio, zinco. Apresentam problemas de toxicidade (a partir de determinadas concentrações) tanto às plantas quanto aos animais e ao homem, podendo ser transferidos a cadeia alimentar.
Cor e turbidez	Indesejáveis do ponto de vista estético. Exigem maiores quantidades de produtos químicos para o tratamento de água, interferem na fotossíntese das algas nos lagos (impedindo a estrada de luz em profundidade).
Nutrientes	Principalmente nitrogênio e fósforo, aumentam a eutrofização dos lagos e pântanos. Inaceitáveis nas áreas de lazer e recreação.
Materiais Refratários	Aos tratamentos. Exemplo: ABS (alquil-benzeno-sulfonado). Formam espumas nos rios, não são removidos nos tratamentos convencionais.
Óleos e graxas	Os regulamentos exigem geralmente sua completa eliminação. São indesejáveis esteticamente e interferem com a decomposição biológica (os microorganismos, responsáveis pelo tratamento, geralmente morrem se a concentração de óleos e graxas for superior a 20 mg.L ⁻¹).
Ácidos e Alcalis	A neutralização é exigida pela maioria dos regulamentos; dependendo dos valores de pH do líquido, há interferência com a decomposição biológica e com a vida aquática.
Materiais em suspensão	Formam bancos de lama nos rios e nas canalizações de esgoto. Normalmente provocam decomposição anaeróbia da matéria orgânica, com liberação de gás sulfídrico.
Temperatura elevada	Poluição térmica que conduz ao esgotamento do oxigênio dissolvido no corpo d'água (por abaixamento do valor de saturação).

Adaptado de Jordão e Pessoa (1995), apud Nuvolari (2003).

A Resolução do CONAMA 001/86, segundo Miyashita & Nuvolari (2003), considera como impacto ambiental “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causadas por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam”: a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e a qualidade dos recursos ambientais. Esclarecem também:

Essa mesma Resolução fixa ainda, no seu artigo 2º que dependerá da elaboração de EIA – Estudo de Impacto Ambiental e respectivo RIMA – Relatório de Impacto ao Meio Ambiente a serem submetidos ao órgão estadual competente (no caso de São Paulo, a SMA – Secretaria do Meio Ambiente), o licenciamento de atividades modificadoras do meio ambiente.

Consideram-se atividades modificadoras: oleodutos, gasodutos, minerodutos, troncos coletores e emissários de esgotos sanitários; aterros sanitários, processamento e destino final de resíduos tóxicos ou perigosos; projetos agropecuários que contemplem áreas acima de 1.000 ha, ou menores, neste caso, quando se tratar de áreas significativas em termos percentuais ou de importância do ponto de vista ambiental, inclusive de proteção ambiental. Quanto ao aspecto de onde se dará o lançamento do esgoto coletado, estações de tratamento de esgoto, não estão textualmente citados na Resolução CONAMA 001/86, onde os autores discorrem na análise, propondo inclusões no item “Complexos e Unidades Industriais” (MIYASHITA & NUVOLARI, 2003).

4.6 Aspectos físico-químicos

4.6.1 Odores em sistemas de esgoto

O esgoto fresco tem odor menos objetável que o esgoto em processo de decomposição anaeróbia, e o seu principal componente é o gás sulfídrico (H_2S), produto dos microorganismos anaeróbios que reduzem os sulfatos a sulfetos, onde os sulfetos só se formam no esgoto com a ausência total do oxigênio, e os sulfatos reduzidos pela bactéria *Desulfovibrio Desulfuricans*, conforme reação: $SO_4^{2-} + 2C + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3 + H_2S$ onde o sulfeto produzido é resultante de um equilíbrio de íons $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$, (RIBEIRO, 2003).

A Tabela 3 classifica os odores, cujos compostos podem se desenvolver no esgoto sanitário, dependendo das condições locais.

Tabela 3. Compostos odoríficos associados com esgoto não tratado

Composto odorante	Fórmula química	Odor
Aminas	CH_3NH_2 , $(CH_3)_3H$	Peixe
Amônia	NH_3	Amoniacal
Diaminas	$NH_2(CH_2)_4NH_2$, $NH_2(CH_2)_5NH_2$	Carne em decomposição
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	Ovo podre
Mercaptanas (metil e etil)	CH_3SH , $CH_3(CH_2)SH$	Repolho em decomposição
Mercaptanas (butil e crotil)	CH_3CSH , $CH_3(CH_2)_3SH$	Desagradável
Sulfetos orgânicos	$(CH_3)_2S$, $(C_6H_5)_2S$	Repolho podre
Escatol	C_9H_9N	Matéria fecal

Fonte: Ribeiro (2003).

Segundo Cudmore & Doms (2000) apud Ribeiro (2003) o conceito de concentração relativa, parece óbvio, porém de difícil interpretação, devido o fato de sua natureza passageira e metodologia aplicada, onde é influenciada pelos seguintes fatores: o dispositivo usado para diluição; a maneira com que as amostras são apresentadas as pessoas; a ordem dos fatores de diluição progressiva ascendente, concentrações descendentes; o ambiente onde o teste é aplicado; o tipo de resposta dada; a taxa de fluxo total de ar apresentado para o nariz.

4.6.2 Condutividade

A condutância específica (condutividade) é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. A condutividade da água depende de suas concentrações iônicas e da temperatura. A condutância específica fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. A medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade específica da água aumenta, indicando características corrosivas (CETESB, 2003).

De acordo com Macedo (2001), a condutividade, é a capacidade da água transmitir a corrente elétrica, e a unidade utilizada é $\mu\text{mhos.cm}^{-1}$ que corresponde ao $\mu\text{S.m}^{-1}$, a uma determinada temperatura em graus Celsius, estabelecendo a relação: $1 \mu\text{S.m}^{-1} = 10 \mu\text{mhos.cm}^{-1}$ e $1 \mu\text{S.cm}^{-1} = 1 \mu\text{mhos.cm}^{-1}$.

4.6.3 Sólidos

Impurezas contidas na água, com exceção dos gases dissolvidos, caracterizam os sólidos presentes, conforme Figura 2.

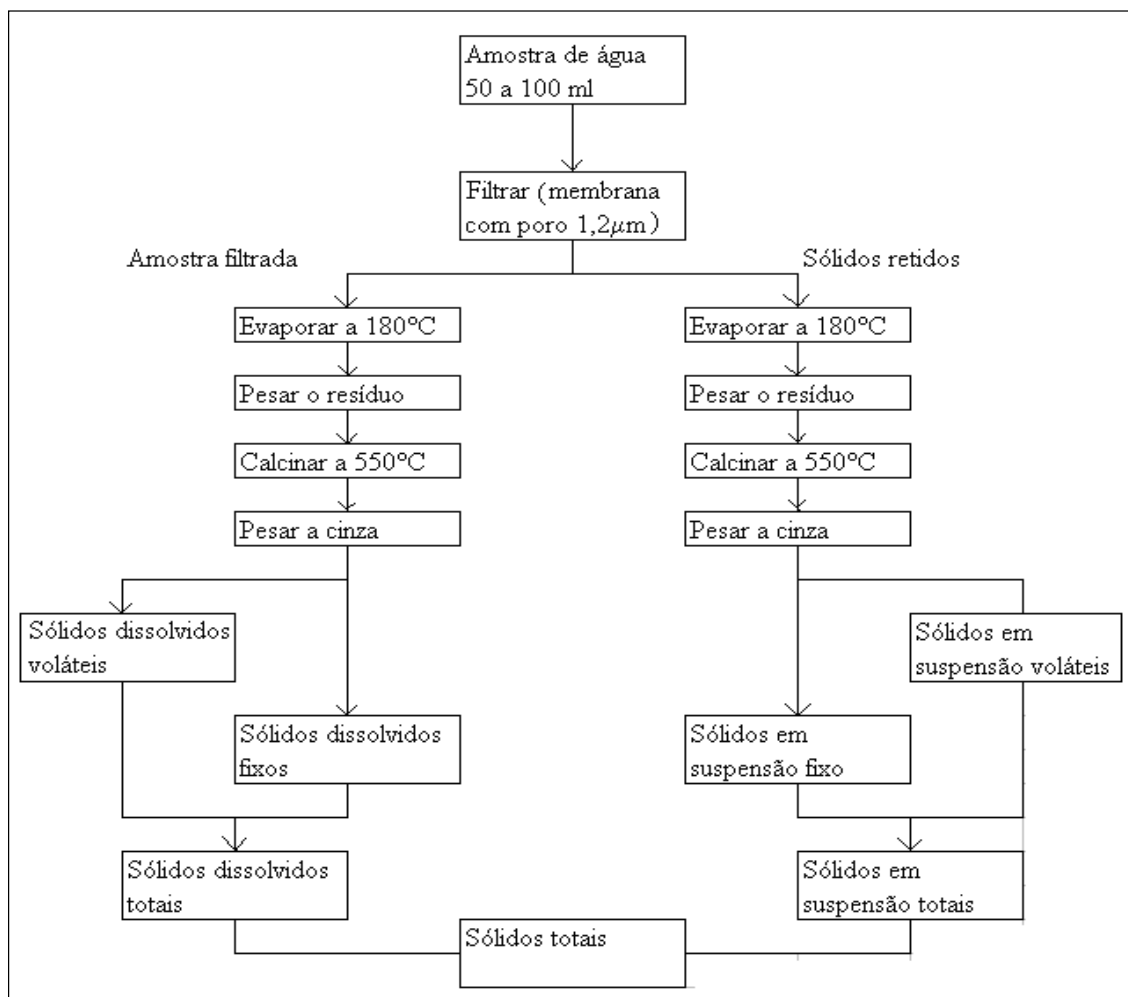


Figura 2. Classificação e determinação dos sólidos de amostra de água. Adaptado de Macedo (2001).

4.6.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Define o caráter ácido, neutro ou básico de uma solução, deve ser considerado, pois os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas de pH da água podem acarretar o desaparecimento dos seres vivos presentes na mesma. Valores fora das faixas recomendadas, pela legislação, podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo com isso, uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio, e dificultar a descontaminação das águas (CETESB, 2003).

4.6.5 Temperatura

Variações de temperatura são partes do regime climático normal, e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade. A elevação da temperatura em um corpo de água geralmente é provocada por despejos industriais (indústria canavieira, por exemplo) e usinas termo elétricas. A temperatura desempenha um papel principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos. Em geral, à medida que a temperatura aumenta de 0 a 30°C, a viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam as solubilidades com a elevação da temperatura. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo (CETESB, 2003).

Segundo Macedo (2001), relata que a influência da temperatura na água, atinge a solubilidade e a faixa de crescimento microbiológico. Com o aumento da temperatura, a solubilidade dos gases diminui e os dos sais aumentam, e o crescimento microbiológico depende da faixa ideal de temperatura de crescimento, classificando como temperatura (°C) ótima para grupos termófilos de 55 à 75°C, mesófilos de 30 à 45°C, psicrotróficos de 25 à 30°C e psicrófilos de 12 à 15°C.

4.6.6 Turbidez

A turbidez segundo Macedo (2001) é “a alteração da penetração de luz pelas partículas em suspensão que provocam a sua difusão e absorção”, e que as partículas são constituídas de por plâncton, bactérias, argilas, silte em suspensão e fontes de poluição que lançam material fino.

Alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade

de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar as comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos domésticos, industrial e recreacional de uma água (CETESB, 2003).

4.6.7 Nitrogênio

É constituinte essencial da proteína em todos os organismos vivos e está presente em muitos depósitos minerais na forma de nitrato. O nitrogênio na matéria orgânica sofre trocas do complexo protéico de aminoácidos para amônia, nitrito e nitrato. A concentração total de nitrogênio é importante, contribui como causa de metemoglobinemia infantil, além da eutrofização da água de irrigação (CETESB, 2003).

4.6.8 Demanda química de oxigênio (DQO)

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da demanda química de oxigênio (DQO) normalmente são maiores que os da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sendo o teste realizado um prazo menor e servindo os resultados de orientação para o teste da (DBO). O aumento da concentração de demanda química de oxigênio (DQO) num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial (CETESB, 2003).

4.6.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. A Demanda Bioquímica de Oxigênio é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20°C é frequentemente usado e referido como DBO_{5,20}. Os maiores aumentos em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), num corpo d'água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de

um alto teor de matéria orgânica pode induzir à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática. Um elevado valor da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pode indicar um incremento da micro-flora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis e ainda, pode obstruir os filtros de areia utilizados nas estações de tratamento de água. Pelo fato da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) somente medir a quantidade de oxigênio consumido num teste padronizado, não indica a presença da matéria não biodegradável, nem leva em consideração o efeito tóxico ou inibidor de materiais sobre a atividade microbiana (CETESB, 2003).

4.6.10 Cádmio

Está presente na água doce em concentrações traços, geralmente inferiores a $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$. O cádmio pode ser liberado para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis e também é utilizado na produção de pigmentos, baterias, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, praguicidas, etc. É um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer (CETESB, 2003).

A presença de Cádmio está veiculada a contaminação oriunda de indústrias. O seu efeito é cumulativo, principalmente nos rins e fígado. A Portaria 36 do Ministério da Saúde permite como $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ em recurso hídrico da classe 3, a Resolução nº. 20 do CONAMA, permite $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cádmio (MACÊDO, 2001).

De acordo com Braile & Cavalcante (2003), o cádmio é considerado um elemento de elevado potencial tóxico, é irritante gastrointestinal e sob a forma de sais solúveis tem causado intoxicação aguda e crônica; relatam que áreas de Long Island, New York, foram encontradas taxas de $0,34$ a $0,60 \text{ mg.L}^{-1}$ de cádmio. Consideram também, como causa de contaminações nos efluentes, atividades com galvanoplastia.

4.6.11 Chumbo

A presença de Chumbo está veiculada a contaminação oriunda de indústrias, como as de galvanoplastia e de baterias. O chumbo tende ser cumulativo no organismo, levando a intoxicação crônica denominada de saturnismo. Em recursos hídricos a Resolução CONAMA 20, na classe 3, como a Portaria 36 do Ministério da Saúde, indicam como VMP (Valor máximo permitido) 0,05 mg.L⁻¹ de Chumbo (MACÊDO, 2001).

As principais fontes de contaminação por chumbo, segundo Bechara (2004), são devidas as tintas de paredes, baterias de automóveis, soldas, gasolinas aditivadas com tetra etil-chumbo (até 1982) e emissões industriais. O autor descreve muitas doenças provocadas pelo chumbo: afeta principalmente o cérebro, sangue, fígado, rins e outros órgãos, esclarecendo que em crianças, o grau de contaminação (acima de 10 µg.dL⁻¹), agrava-se os sintomas como: dificuldade de aprendizado, apatia, dores de cabeça, perda da audição, dores abdominais e nas juntas, comportamento agressivo e eventualmente à morte. Em adultos, relata sintomas como: hipertensão, dores de cabeça e outros.

4.6.12 Cobalto

De acordo com Braile & Cavalcante (2003), a contaminação de cobalto em efluentes, tem origem nos despejos provenientes de atividades com tecnologia nuclear e fabricação de pigmentos.

Segundo Nuvolari (2003), o limite legal para o cobalto, determinado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 20/86) é de 0,2 mg.L⁻¹, para classes de 1 a 3 nos corpos d'água doce. Na classe 4 o valor não é determinado.

4.6.13 Cobre

O cobre apresenta-se em pequenas quantidades nas águas superficiais e subterrâneas (variando até 1 mg.L⁻¹). Na forma de cloreto, sulfato e nitrato são muitos solúveis na água, o que não acontece, quando se apresenta como carbonato, hidróxido, óxido e sulfeto. Os íons de cobre, a um pH igual ou maior que 7 nas águas naturais, precipitam o

carbonato e hidróxido e são assim removíveis por adsorção ou sedimentação, e esta é a causa pela qual não se encontram em concentrações significativas nas águas superficiais ou subterrâneas.

As necessidades diárias de cobre para um adulto são estimadas em 2 mg.L^{-1} , e as crianças têm necessidades diárias de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre (BATTALHA & PARLATORE, 1977).

Segundo Macedo (2001), o Sulfato de cobre (CuSO_4) tem sido utilizado no controle de algas, pois o cobre em pequenas quantidades, é considerado como higienicamente desejáveis. A Resolução CONAMA 20, na classe 3, indica nível de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cobre, já a Portaria 36 do Ministério da Saúde, indicam como VMP (Valor máximo permitido) $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cobre.

4.6.14 Ferro

O ferro confere a água um sabor amargo adstringente e coloração amarelada e turva. Os sais ferrosos são solúveis em água e facilmente oxidados. Formam os hidróxidos férricos que tendem a flocular e a decantar. Os valores aceitos pela Portaria 36 do Ministério da Saúde, para água potável apresentam como VMP (Valor máximo permitido) $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (MACÊDO, 2001).

Ferro ou sais de ferro em presença de gás sulfídrico combinan-se produzindo sulfetos ferrosos de cor preta, causando problemas às fábricas de papel, tecidos, conservas (BRAILE & CAVALCANTE, 1993).

4.6.15 Níquel

Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, embora concentrações de mais de $11,0 \text{ mg.L}^{-1}$ possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração. A maior contribuição para o meio ambiente, pela atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis.

Como contribuintes principais, se têm os processos de mineração e fundição de metais, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição e, como fontes

secundárias, a fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios (CETESB, 2003).

4.6.16 Zinco

Em águas superficiais, as concentrações estão na faixa de 0,001 a 0,10 mg.L⁻¹. É utilizado na indústria e pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antropogênicos, entre os quais se destacam a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço, efluentes domésticos. A água com concentração de zinco elevada, tem uma aparência leitosa e produz sabor metálico ou adstringente quando aquecida. O zinco por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em altas concentrações, o que é extremamente raro. Neste caso pode acumular-se em outros tecidos do organismo; através de ingestão diária (CETESB, 2003).

4.7 Aspectos energéticos

Carvalho & Júnior (2001), mostra que no Brasil, a partir de 1980, estabeleceram-se diretrizes para a área de agro energia, dentre as quais, visando economia de energia: a) aumentar a oferta de biomassa com finalidade exclusivamente energética; b) reduzir o consumo de derivados de petróleo no setor rural e c) racionalizar a utilização dos vetores energéticos tanto na exploração agrícola quanto na agro-industrial.

4.7.1 Fontes primárias e secundárias de energia

A classificação em energia primária e energia secundária decorrem da necessidade de separar as diferentes formas de obtenção de energia. A energia primária diz respeito aos produtos energéticos providos pela natureza na sua forma direta, como petróleo, gás natural, carvão, energia solar, eólica, etc., e a energia secundária são produtos energéticos resultante dos diferentes centros de transformação, como óleo diesel, óleo combustível,

gasolina, GLP, eletricidade, álcool etílico (anidro e hidratado), etc. (BRASIL, 2002; COLEN, 2003).

A energia contida em um combustível é quantificada na forma de poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI), expresso na unidade Joule (J) e seus múltiplos, e por razões práticas, também expressa na unidade caloria (cal), cuja relação é 1 cal para 4,186 J (GIEK, 1975 apud COLEN, 2003).

Segundo a Norma 8633 da ABNT (1984) apud Tanaka & Porfírio (2002), poder calorífico superior é a unidade de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa de uma substância, em bomba calorimétrica, em atmosfera de oxigênio, a volume constante e sob condições específicas de modo que toda a água proveniente da combustão esteja no estado líquido.

4.7.2 Considerações sobre poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) também conhecido como calor de combustão é obtido através da queima de uma massa conhecida com excesso de oxigênio, em um recipiente a volume constante, chamado de bomba calorimétrica. A quantidade de oxigênio excede a estequiometria necessária, a fim de que todo o carbono se transforme em CO₂, todo hidrogênio em H₂O e todo enxofre em SO₂. O poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de calor transferida com água presente nos produtos de combustão no estado de vapor (COLEN, 2003).

O Poder Calorífico Superior (PCS), apresentado por Doat (1977), apud Tanaka & Porfírio (2002), considera o calor liberado pela condensação da água de constituição do combustível, e o Poder Calorífico Inferior (PCI), quando esta consideração não é feita. Afirmando ainda, que na prática o Poder Calorífico Inferior (PCI) deve ser o favorito apesar de, no processo de determinação de Poder Calorífico, utilizar-se da bomba calorimétrica, a qual fornece o Poder Calorífico Superior (PCS). Emprega-se a relação entre PCS e PCI, a qual é regida pela quantidade de hidrogênio contida no combustível tendo-se, então, descontado o calor de vaporização da água formada no processo, conforme equação (1) (BRITO, 1986 apud TANAKA & PORFÍRIO, 2002; COLEN, 2003).

$$PCI = PCS - 600 \cdot \left[9 \cdot \left(\frac{H}{100} \right) \right] \quad (1)$$

Onde:

PCI (kJ.kg^{-1}) = Poder calorífico inferior (com base em peso úmido).

PCS (kJ.kg^{-1}) = Poder calorífico superior (com base em peso seco).

H = Teor de hidrogênio no material

600 = valor médio (kcal.kg^{-1}) ou 2.511,60 (kJ.kg^{-1}), de energia absorvida por quilograma de água, para se atingir a temperatura de evaporação.

9 = múltiplo do peso de hidrogênio contido no combustível, que fornece o peso da água formada durante a combustão.

Oliveira (1982), apud Tanaka & Porfírio (2002), afirmam ainda que, são necessários 600 kcal para evaporar 1 kg de água e que a massa dessa água formada durante a combustão é igual a nove vezes a massa do hidrogênio contido no combustível.

4.7.3 Energia calorífica de alguns materiais

Sobre a representatividade da biomassa como fontes energéticas no Brasil, Tanaka & Porfírio (2002), apresentam valores de massa específica e de (PCI) da gasolina e de alguns combustíveis de origem vegetal, conforme Tabela 4, e (PCS) com resultados médios de alguns materiais, apresentados na Tabela 5.

Tabela 4. Valores de massa específica e poderes caloríficos inferiores (PCI) de alguns combustíveis

Produtos	Massa específica (kg.L ⁻¹)	PCI (kcal.kg ⁻¹)	PCI (kcal.kg ⁻¹)
Gasolina	0,734	11.100	8.150
Etanol	0,789	6.400	5.040
Metanol	0,796	4.700	3.740
Madeira	0,400	2.524	1.010
Carvão vegetal	0,200 – 0,440	6.798	1.980 – 3.000

Adaptado de Tanaka & Porfírio (2002).

Tabela 5. Poderes caloríficos superiores (PCS) de alguns materiais

Materiais	PCS (kcal.kg ⁻¹)	Materiais	PCS (kcal.kg ⁻¹)
Painço variedade Pearl	4.178	Casca de pecan	4.345
Painço variedade Texas	4.178	Laranja	4.464
Colmos de Sorgo	4.273	Pecan	4.536
Folhas de Sorgo	4.631	<i>Grape Fruit</i>	4.464
Capim Napier	4.369	Cone de <i>Pinus spp.</i>	4.870
Gramma Bermuda	4.584	Palha de <i>Pinus spp.</i>	5.348
<i>Pinus spp</i>	4.249	Pêssego	4.608

Adaptado de Tanaka & Porfírio (2002).

4.7.4 Análise energética brasileira

O estudo da análise energética brasileira, período de 1970 a 2002, BRASIL (2003), esclarece que a energia que movimenta a indústria, o transporte, o comércio e demais setores econômicos do país, recebe a denominação de “consumo final” no balanço energético nacional, e que esta energia para chegar ao local de consumo é transportada o que demanda perdas de energia, assim como a energia extraída da natureza não se encontra na forma mais adequada para os usos finais, necessitando passar por processos de transformações que também demandam perdas de energia; portanto, a soma do consumo final de energia e das perdas diversas, recebe a denominação de “oferta interna de energia” (OIE), também denominada de matriz energética ou demanda total de energia.

As políticas econômicas e energéticas nacionais e as perturbações externas que influenciaram na evolução e composição destas variáveis são comentadas pela análise BRASIL (2003), que a (OIE) em 2002, foi de 198 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tEP), montante 196% superior ao de 1970 e equivalente a 2% da demanda mundial. Importante setor da infra-estrutura econômica, a indústria de energia no Brasil responde pelo abastecimento de 86% do consumo nacional. Os 14% restantes são importados - principalmente petróleo e derivados, carvão mineral, gás natural e, em quantidade menor, energia elétrica. Discorre ainda que no Brasil, cerca de 41% da (OIE) tem origem em fontes renováveis, enquanto que no mundo essa taxa é 14% e nos países desenvolvidos é de apenas 6%. Dos 41% de energia renovável, 14 pontos percentuais correspondem a geração hidráulica e 27 a biomassa. Os 59% restantes da (OIE) vieram de fontes fósseis e outras não renováveis.

Analisando ainda os resultados do desempenho energético tais como a produção nacional de petróleo, graças a vultosos investimentos em prospecção e exploração, que permitiram à Petrobrás a aplicação de tecnologia pioneira no mundo de extração de petróleo em águas profundas, com lâminas d'água de mais de 1.000 metros. O resultado foi o considerável aumento do volume medido - ou seja, pronto para ser tecnicamente explorado - das reservas nacionais totais de petróleo, de 283 milhões de m³ em 1979 para 2,1 bilhões de m³ em 2002. Neste mesmo período, a produção de petróleo passou de 170 mil barris por dia para 1500 mil barris por dia, incluindo líquido de gás natural (LGN). Entre outros resultados, apresenta que a indústria de energia elétrica também desenvolveu tecnologia no campo da construção e operação de grandes centrais hidrelétricas, bem como na operação de sistemas de transmissão a grandes distâncias e em corrente contínua. Seu parque gerador de eletricidade foi aumentado de 11 GW em 1970, para 30,2 GW em 1979 e para 82,5 GW em 2002 (a capacidade instalada hidráulica, de 65,3 GW em 2002, representava um pouco mais de 25% do potencial total brasileiro). A extensão de linhas de transmissão também foi ampliada de 155 mil quilômetros em 1979 para mais de 220 mil quilômetros em 2002, (BRASIL, 2003).

Finalmente, destacam-se alguns resultados como o da lenha que devido ao processo de desenvolvimento das nações induz à redução natural do uso como fonte de energia; no setor agropecuário, os usos rudimentares da lenha em casas de farinha, em secagem de grãos e folhas, em olarias, etc., perdem gradativamente importância em razão da urbanização e da industrialização; no setor residencial, a lenha é substituída por gás liquefeito

de petróleo e por gás natural na cocção de alimentos; na indústria, especialmente nos ramos de alimentos e cerâmica, a modernização dos processos leva ao uso de energéticos mais eficientes e menos poluentes; nos produtos da cana, que incluem o álcool e o bagaço de cana, este utilizado para produção de calor na indústria sucroalcooleira, crescem de participação no período de 1975 a 1985, estabilizando a partir daí; o gás natural é a fonte de energia que vem tendo significativo desenvolvimento nos últimos anos. A descoberta de novas reservas nacionais, elevando o seu volume para 332 bilhões de m³ em 2002 e a perspectiva de importação de gás natural da Bolívia permite ampliar ainda mais sua utilização, o que vai representar melhorias em termos de eficiência energética e de qualidade do meio ambiente, uma vez que o gás natural é o mais limpo dos combustíveis fósseis (BRASIL, 2003).

4.7.5 Matriz energética brasileira

As energias renováveis sustentáveis, conforme Tabela 6, representa 35,4% do total nacional, sendo que 12,8% de grandes Hidroelétricas, 9,1% de biomassa tradicional e 13,5% de novas energias renováveis, esta última composta de 2,2% de novas energias e 11,3% de biomassa moderna. Atualmente o Brasil contribui com 39% da emissão de dióxido de carbono (CO₂) de origem de fontes renováveis, sendo que a contribuição mundial é de 14% (BRASIL, 2003).

Tabela 6. Brasil – Matriz Energética

Fontes energéticas	Porcentagem (%)
Petróleo	47,1
Biomassa	23,8
Novas energias	2,2
Gás natural	5,5
Grandes hidroelétricas	12,8
Carvão	7,4
Nuclear	1,2

Fonte: Adaptado de Goldemberg, J. & Coelho, S.T. (2003) apud BRASIL, (2003).

4.7.6 Consumos energéticos no setor de transporte

Tomando como base o ano de 2002, verifica-se que mais de 50% do consumo de combustível no setor de transporte, é do óleo diesel, e em segundo lugar a gasolina com 26%, conforme Tabela 7. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma área plantada de 5 milhões de hectares (10% da área total cultivada), com um custo da biomassa energética de US\$ 1,4.GJ⁻¹ e a eficiência energética de 8,6 (razão entre a biomassa produzida e a energia fóssil consumida) (BRASIL, 2003).

Tabela 7. Matriz Energética – Setor de Transporte (tEP)

Fontes energéticas	Consumo (%)	Consumo
Gás natural	2	1.006,9 milhões m ³
Óleo diesel	52	26.964, 1 mil m ³
Óleo combustível	2	784,6 mil m ³
Gasolina automotiva	26	16.116,7 mil m ³
Querosene	6	3.812,2 mil m ³
Álcool etílico	12	11.645,8 mil m ³

Observação: (tEP) = tonelada equivalente de petróleo. Fonte: Adaptado de BRASIL, (2003).

4.7.7 Biodiesel – combustível verde

De acordo com BRASIL (2003), o programa combustível verde, biodiesel, tem como objetivos e ações: diversificação da bolsa de combustíveis fósseis e renováveis; redução das importações de diesel de petróleo; criação de emprego e renda no Brasil, com a fixação das famílias no campo ampliando de forma sustentável a agricultura local; utilização de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentício; disponibilização de um combustível ambientalmente correto; estabelecer a cadeia, com plantio, produção e comercialização; garantir a qualidade do biodiesel protegendo seus consumidores e o meio ambiente; estruturar a formação de preços do biodiesel visando sua atratividade; estabelece como metas prováveis para 2005 (2,0%), 2006 (2,75%), 2007 (3,5%), 2008 (4,25%), 2009 e 2010 (5,0%); produção de biodiesel a partir de 2005, tanto para o consumo interno quanto para

exportação; a rota etílica será utilizada para a produção de biodiesel em substituição a metílica; será incentivado o uso da mamona em solo nordestino de clima semi-árido; meta de produção de biodiesel para o mercado interno e exportação em 1,5 milhões de toneladas para 2010.

Em conformidade com a Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999 a Agência Nacional de Petróleo (ANP), considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), além de alterar portarias, artigos, regulamentar, autoriza a pessoa jurídica o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos, com ressalvas e restrições as instalações e armazenamento, o biodiesel ou mistura de diesel e biodiesel, considerando também, a Medida Provisória nº 214, de 13 de setembro de 2004, definem o biodiesel como combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (BRASIL, 2004).

4.7.8 Eletricidade da casca do cupuaçu

No município de Manacapuru a 90 km de Manaus, uma pequena comunidade está usando a casca do cupuaçu, como biomassa, para gerar 20 quilowatts (kW) de energia elétrica, utilizados por uma agroindústria de extração e venda da polpa do fruto. Para produzir a energia elétrica, a casca é queimada dentro de um gaseificador com oxigênio, que através da combustão incompleta, produz um gás com poder calorífico comparado a cerca de 25% do gás natural, que é adicionado a um motor a diesel, ao qual, se obtém uma redução de 80% no seu consumo (FAPESP, 2004).

4.8 Aspectos climáticos

Segundo Cetesb (2004), o clima no Estado de São Paulo, pode ser dividido em duas estações predominante, a chuvosa e a seca. A estação chuvosa compreende o período de outubro a abril e a estação seca compreende o período de maio a setembro. Esclarece que a estação chuvosa é influenciada pelo aquecimento continental que, associado à convecção tropical e sistemas extratropicais (frentes frias) e áreas de instabilidade continental,

favorecendo a ocorrência de chuvas abundantes, e que a estação seca, o clima é influenciado pela passagem rápida de frentes frias provenientes do sul do continente, caracterizada não só pela diminuição da precipitação, mas também pela diminuição das temperaturas. Apresentam ainda, dados climatológicos conforme Tabela 8, que apresenta aspectos e contrastes climatológicos da região.

Tabela 8. Dados climatológicos anuais de alguns municípios do Estado de São Paulo

Parâmetros	São Paulo	Santos	Catanduva	C.do Jordão	Itapeva
	792 m	14 m	536 m	1579 m	647 m
Temperatura média (°C)	19,3	21,3	22,4	13,4	18,1
Precipitação total (mm)	1455	2081	1338	1783	1232
Unidade Rel.Média (%)	78	80	69	83	73
Insol. Total (horas e décimos)	1733	1494	2524	1578	2102
Nebulosidade média (0-10)	7,2	6,3	4,8	6,4	5,7

Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) apud (Cetesb, 2004).

4.9 Emissões atmosféricas

A qualidade do ar segundo a Cetesb (2004), tem origens em fontes móveis (veículos automotores) e fixa (indústrias), aliados a contribuição das condições meteorológicas, descrevendo que, as emissões veiculares desempenham um papel de destaque, uma vez que as emissões industriais, principalmente através do dióxido de enxofre e material particulado, encontram-se em avançado estágio de controle.

4.9.1 Partículas totais em suspensão (PTS)

Segundo Cetesb (2004), a concentração do nível de atenção é de $(375 \mu\text{g.m}^{-3} - 24 \text{ horas})$, e que nos anos de 2001 e 2002, não foram observadas nenhuma concentração acima desse nível. Foram excedidos os padrões de qualidade do ar de 24 horas - $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ e o anual $80 \mu\text{g.m}^{-3}$. Na fumaça, o padrão diário ($150 \mu\text{g.m}^{-3}$), só foi ultrapassado apenas duas vezes em 2003. O padrão anual de $60 \mu\text{g.m}^{-3}$, não é ultrapassado desde 1999.

Partículas inaláveis, os padrões diários ($150 \mu\text{g.m}^{-3}$) e anual ($50 \mu\text{g.m}^{-3}$) são ultrapassados. Partículas inaláveis finas, o padrão anual proposto pelos Estados Unidos ($15 \mu\text{g.m}^{-3}$) é utilizado como referência para comparação, verifica-se que este valor é excedido na estação de verão.

4.9.2 Gases

O dióxido de enxofre (SO_2), segundo a Cetesb (2004), sofreu uma sensível redução ao longo dos anos, mesmo com o novo limite de $125 \mu\text{g.m}^{-3}$ sugerido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), está sendo respeitado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). O monóxido de Carbono (CO) excede o padrão de qualidade do ar para 8 horas (9 ppm), principalmente no inverno, nível de atenção é de 15 ppm, mesmo com a renovação da frota de veículos, se mantém constante. O ozônio (O_3), o padrão de qualidade do ar é de $160 \mu\text{g.m}^{-3}$ e também o nível de atenção de ($200 \mu\text{g.m}^{-3} - 1\text{h}$) é ultrapassado nos dias de alta insolação. O novo limite sugerido pela organização mundial de saúde (OMS) de $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ não é respeitado. Para dióxido de nitrogênio (NO_2), o padrão horário é de $320 \mu\text{g.m}^{-3}$, algumas vezes ultrapassado, e informa que, o sugerido pela (OMS) é de ($200 \mu\text{g.m}^{-3} - 1\text{ hora}$), e o padrão anual de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, não tem sido ultrapassado nos últimos anos. No interior de São Paulo, com 17 municípios estudados, não foram ultrapassados os padrões. Na região metropolitana de São Paulo (RMSP), com 8.051 km^2 , e uma população superior a 17 milhões de habitantes, que ocupa 0,1% do território nacional, é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional (CETESB, 2004).

A região sofre de todos os tipos de problemas ambientais, entre os quais a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de cerca de 200 indústrias de alto potencial poluidor e com uma frota de aproximadamente 7,5 milhões de veículos ou 1/5 da frota nacional. De acordo com estimativas, apresentadas pela Cetesb (2004), as fontes são responsáveis por: 1,8 milhões de t/ano de (CO), 415 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 409 mil t/ano de óxidos de nitrogênio (NO_x), 67 mil t/ano de material particulado total (MP) e 37 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x). Desses totais os veículos são responsáveis por 98% das emissões de (CO), 97% de (HC). 97% de (NO_x), 52 % de (MP) e

55% de (SOx). O “Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo”, apresentado pela Cetesb (2004), mostra as estimativas de fontes de poluição na (RMSP) e Sorocaba, conforme Tabelas 9 e 10 respectivamente.

Tabela 9. Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2003

Fonte de Emissão			Emissão (1000 t/ano)				
			CO	HC	NOx	SOx	MP ⁴
Móveis	Tubo de escapamento de veículos	Gasolina C ¹	818,6	84,1	46,7	8,0	5,3
		Álcool	217,9	23,6	13,1	-	-
		Diesel ²	456,3	74,3	333,2	11,5	20,3
		Táxi	2,4	0,5	0,6	0,3	0,1
		Motocicletas e similares	262,3	34,6	1,3	0,5	0,7
	Cárter e evaporativa	Gasolina C	-	138,3	-	-	-
		Álcool	-	16,9	-	-	-
		Motocicletas e similares	-	18,6	-	-	-
	Pneus ³	Todos os tipos	-	-	-	-	8,6
	Operações de transferência de combustível	Gasolina C	-	11,6	-	-	-
Álcool		-	0,5	-	-	-	
Fixa	Operação de processos industrial (número de indústrias inventariadas)	38,6 ⁵ (750)	12,0 ⁵ (800)	14,0 ⁵ (740)	17,1 ⁶ (245) ⁷	31,6 ⁶ (308) ⁷	
Total			1796,1	415,0	408,9	37,4	66,6

Observações:

- 1) gasolina C: gasolina contendo 22% de álcool anidro e 600ppm de enxofre (massa).
- 2) diesel: tipo metropolitano com 1100ppm de enxofre (massa).
- 3) emissões composta para ar (partículas) e para o solo (impregnação).
- 4) MP referem-se ao total de material particulado, sendo que as partículas inaláveis são uma fração deste total.
- 5) ano de consolidação do inventário: 1990.
- 6) ano de consolidação do inventário: 1999.
- 7) estas indústrias representam mais de 90% das emissões totais, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC), óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx) e material particulado (MP).

Fonte: Adaptado de (Cetesb, 2004).

Tabela 10. Estimativa de emissões atmosféricas relativas à queima de combustíveis nas fontes estacionárias em Sorocaba, Votorantim, Mairinque, Salto de Pirapora e Alumínio

Empresas	Município	Emissão de poluentes (t/ano)				
		CO	HC	NOx	SOx	MP
Aços Vilares S/A ¹	Sorocaba	3,89	0,87	39,02	115,96	11,76
Cargil Agrícola S/A ²	Mairinque	9,90	557,84	103,07	317,41	422,73
Cimento Rio Branco S/A – Fábrica de Salto de Pitapora ³	Salto de Pirapora	1779,34	58,42	3239,82	22,39	520,84
Cimento Rio Branco S/A – Fábrica de Santa Helena ⁴	Votorantim	204,07	37,51	1043,18	1672,53	47,56
CBA – Companhia Brasileira de Alumínio ⁵	Sorocaba	163.099	38,13	2004,86	2927,32	2209,43
Companhia Nacional de Estamparia – CIANE ⁶	Alumínio	0,87	0,12	6,25	14,06	16,70
Cooper Tools Industrial Ltda ⁷	Sorocaba	0,29	0,03	1,17	2,06	0,30
Copenor – Companhia Petroquímica do Nordeste S/A ⁸	Sorocaba	53,24	42,69			
Enertec do Brasil Ltda ⁹	Sorocaba	0,45	0,06	2,44	6,23	11,15
Indústria Mineradora Pagliato Ltda ¹⁰	Votorantim					23,76
Resicontrol S/A ¹¹	Sorocaba		0,04			
Satúrnia Sistemas de Energia Ltda ¹²	Sorocaba	0,06	0,01	0,29	11,05	18,29
Sohovos Industrial Ltda	Sorocaba	0,03	0,01	0,14	0,01	0,010
Sorocaba Refrescos S/A	Sorocaba	0,63	0,19	5,07	11,52	0,97
SPL Construtora e Pavimentadora Ltda	Sorocaba	8,18	0,04	2,56	2,22	0,87
Total (1000t/ano)		2,24	0,74	6,51	5,19	3,45

Observações:

- 1) foram incluídas as emissões de MP dos fornos de patenteamento e têmpera. Com base em amostragens em chaminé acompanhadas pela CETESB, porém, não incluiu as emissões atmosféricas de chumbo do processo de tratamento térmico de arames.
- 2) as emissões de MP e HC provenientes do processo produtivo representam 78,75 e 99,59%, respectivamente, das emissões totais da planta.
- 3) as emissões de MP, SOx e NOx são devidas ao processo produtivo do forno de clínquer
- 4) as emissões de Mp e SOx baseiam-se em resultados de amostragens em chaminé acompanhadas pela CETESB. O dado refere-se às emissões do forno de clínquer 2 que funcionou durante 05 meses no ano de 2003, 05,44% das emissões estimadas de NOx são devidas ao processo produtivo do forno de clínquer.
- 5) 96,31% das emissões estimadas de MP são devidas aos processos de produção de alumínio.
- 6) considera dados de amostragem em chaminé de 16/04/2003 da caldeira a cavacos de madeira.

- 7) não foram incluídas as emissões atmosféricas de chumbo do processo de tratamento térmico de ferramentas.
 - 8) as emissões de CO e HC referem-se apenas ao processo produtivo.
 - 9) 58,40% das emissões de CO; 68,35% das emissões de NOx e 71,31% das emissões de HC referem-se ao consumo de GLP em empilhadeiras, cozinha e lavanderia industriais. As emissões remanescente de MP e SOx, provenientes do processo produtivo, com base em amostragens em chaminé de Jan/2003 equivalem a 99,55 e 92,06%, respectivamente do total da planta.
 - 10) 52,59% das emissões de MP são devidas ao processo industrial.
 - 11) as emissões de HC referem-se ao armazenamento de solventes e processamento para preparo de “blend” de resíduos para co-processamento.
 - 12) as emissões de MP e SOx provenientes do processo industrial, conforme amostragens em chaminé representam 99,96% e 97,66% respectivamente do total da planta.
- Fonte: Inventário de Emissões atmosféricas com base no consumo de combustíveis e produção industrial informados pelos empreendimentos no ano de 2003 (Cetesb, 2004).

O Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível. Representam 15,1% da frota da (RMSP) e os movidos a gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina), representam 70,2%, sendo, portanto o álcool correspondente a 34% do combustível consumido e 0,1% corresponde a veículos “flex-fuel” (bi-combustível), motocicletas 8,8%, movidos a diesel representam 5.8% da frota. A frota é considerada antiga, pois 50% dos veículos têm data de fabricação anterior a 1994 (CETESB, 2004).

4.9.3 Parâmetros de qualidade do ar

Conforme a Resolução CONAMA nº3, de 28/06/1990, considera-se:

“poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade às atividades normais da comunidade”.

Com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados em poluentes primários, que são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão e poluentes secundários, que são aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e/ou constituintes naturais na atmosfera, conforme Figura 3 (CETESB, 2004).

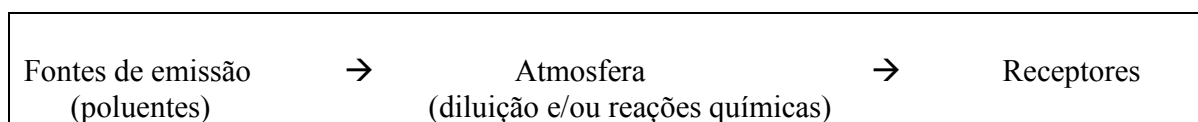


Figura 3. Interações entre as fontes de poluição. Fonte: Adaptado de (CETESB, 2004).

A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera, define o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores (seres humanos, animais, plantas, materiais), conforme Tabelas 11 e 12.

Tabela 11. Características e fontes dos principais poluentes na atmosfera

Poluente	Características	Fontes principais
Partículas totais em suspensão (PTS)	Material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem na faixa de tamanho < 100 micra.	Processos industriais, veículos (exaustão), poeira de rua, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.
Partículas inaláveis (MP ₁₀) e fumaça	Partículas sólida ou líquida que ficam no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, na faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera).
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, (queima de palitos de fósforo). Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ (precursor dos sulfatos).	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, polpa e papel.
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, odor forte e irritante. Pode formar ácido nítrico, (contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.
Monóxido de carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e orgânicos voláteis.

Adaptado de (Cetesb, 2004).

Tabela 12. Efeitos sobre a saúde e ambientais dos principais poluentes na atmosfera

Poluente	Efeitos sobre a saúde	Efeitos gerais ao meio ambiente
Partículas totais em suspensão (PTS)	Quanto menor for o tamanho da partícula, maior o efeito à saúde. Causam efeitos em pessoas com doença pulmonar, asma e bronquite.	Danos à vegetação, visibilidade e contaminação do solo.
Partículas inaláveis (MP ₁₀) e fumaça	Aumento de atendimentos hospitalares e mortes prematuras.	Danos à vegetação, visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Desconforto e doenças respiratórias, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares já existentes. Pessoas com asma, doenças crônicas de coração e pulmão são mais sensíveis ao SO ₂ .	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	Aumento da sensibilidade à asma e à bronquite, abaixa a resistência às infecções respiratórias.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de carbono (CO)	Altos níveis de CO estão associados a prejuízos de: estimar intervalos de tempo; no aprendizado, e trabalho visual.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas, plantas ornamentais.
Ozônio (O ₃)	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar. Exposição a altas concentrações pode resultar em sensações de aperto no peito, tosse.	

Adaptado de (Cetesb, 2004).

Os parâmetros nacionais de qualidade do ar fixados na Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90 apresentados nas Tabelas 13 e 14, onde o objetivo do parâmetro secundário é criar uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar, aplicado às áreas de preservação, não se aplica à áreas de desenvolvimento, onde se aplica os padrões primários, onde ainda requer que tal diferenciação sejam divididas em classe I, II e III, em todo território nacional, conforme o uso pretendido.

Quanto ao chumbo inorgânico, segundo Cetesb (2004), a referência adotada é o valor estabelecido pela “Agência Ambiental Americana” (USEPA), de 1,5 µg.m⁻³ – média trimestral móvel, com coleta em “Amostrador de Grande Volume”. Este valor deve ser respeitado em atmosfera onde haja processos industriais de manipulação do chumbo.

Tabela 13. Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90)

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
Partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150	Separação inercial/filtração
	MAA ³	50	50	
Fumaça	24 horas ¹	150	100	Refletância
	MAA ³	60	40	
Dióxido de enxofre	24 horas ¹	365	100	Pararosanilina
	MAA ³	80	40	
Dióxido de nitrogênio	1 hora ¹	320	190	quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
Monóxido de carbono	1 hora ¹	40.000	40.000	Infravermelho não dispersivo
		35ppm	35ppm	
		10.000	10.000	
Ozônio	1 hora ¹	9ppm	9ppm	quimiluminescência
		160	160	

Observações:

- 1) não deve ser excedido mais que uma vez no ano;
- 2) média geométrica anual;
- 3) média aritmética anual.

Fonte: Adaptado de (Cetesb, 2004).

Tabela 14. Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90)

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 24 horas	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 24 horas	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 24 horas	250	420	500
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 24 horas	800	1.600	2.100
SO ₂ x PTS ($\mu\text{g.m}^{-3}$) .($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 24 horas	65.000	261.000	393.000
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 1 hora	1.130	2.260	3.000
Monóxido de carbono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 8 horas	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) – 1 hora	400*	800	1.000

(*) O nível de atenção é declarado pela CETESP com base na Legislação Estadual que é mais restritiva (200 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Fonte: Adaptado de (Cetesb, 2004).

4.10 Aspectos legais

4.10.1 Histórico da legislação federal

Von Sperling (1998), Vega (1998), Cabral (1997) apud Nuvolari (2003), os autores apresentam informações sobre a legislação federal, que adaptado, destaca-se:

- a) Código das águas, Decreto 24643 de 1934 e Decreto-lei 832 de 1938, foi um marco na legislação, por apresentar alguns artigos de proteção às águas, considerar ilícita a contaminação de águas por pessoas que não a consumiam, definiu o direito de propriedade das águas pelo Estado, regulamentou o aproveitamento dos recursos hídricos e estabeleceu como prioritário o abastecimento público com qualidade;
- b) Código Penal Brasileiro Decreto-lei 2848 de 1940, estabeleceu a penalização para “envenenamento” das águas potável e natural;
- c) Código Nacional da Saúde – Decreto 49974-A de 1960, estabeleceu restrições e obrigações para as indústrias, com enfoque aos efluentes líquidos. Estabeleceu também que os serviços de saneamento, ficariam sujeitos à fiscalização e orientação das autoridades sanitárias;
- d) Decreto Federal 50877 de 1960, a primeira legislação federal específica sobre a poluição das águas, foi a que definiu o termo “poluição”, estabeleceu exigências de tratamento para resíduos sólido, líquidos e gasosos, tanto industriais como domiciliares, antes do seu lançamento em águas interiores ou litorâneas. Propôs classificação (usos preponderantes), taxas de poluição permissíveis a ser regulamentadas;
- e) Decreto-Lei 76389 de 1975 discorre sobre as medidas de prevenção e controle de poluição;
- f) Portaria 013/Minter (Ministério do Interior) de 1976, fixou padrões de qualidade e parâmetros a serem observados por cada classe, uso a que se destinam e critérios de classificação das águas interiores;

- g) Decreto Federal 81107 de 1977, definiu as atividades nas quais os Estados não tinham jurisdição, por serem consideradas de interesse à segurança nacional;
- h) Decreto 88351 de 1983, modificado pelo Decreto 91305 de 1985, criou o Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), com atribuições de baixar normas para implementar a política Nacional do Meio Ambiente, iniciando o processo de consolidação da política de gerenciamento de recursos hídricos, tais como: o equilíbrio ecológico, o planejamento do uso do solo, a proteção de ecossistemas, o controle e zoneamento das atividades poluidoras, desenvolvimento de tecnologias de proteção aos recursos naturais, a recuperação de áreas já degradadas, a educação ambiental, estabelecimento de padrões de qualidade ambiental, zoneamento ambiental, avaliação de impactos ambientais, licenciamentos ambientais de atividades poluidoras, exigir o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e os de acesso ao público, Relatórios de Impacto Ambiental (RIMA);
- i) Resolução CONAMA 20 de 1986, “alterou os critérios de classificação dos corpos d’água da União, estabelecidos anteriormente pela Portaria Minter 013/76, estendendo-se às salobras e salinas, acrescentando vários parâmetros analíticos e tornando mais restritivos os padrões relativos a vários outros parâmetros. De acordo com essa resolução “o enquadramento dos corpos d’água deve considerar não necessariamente o seu estado atual, mas os níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade e garantir os usos para eles concebidos”.
- j) Resolução CONAMA 10 de 1988, destaca-se dois itens como: o da obrigatoriedade de sistemas de coleta e tratamento de esgotos (em áreas urbanizadas) e o estabelecimento da competência e objetivos das Áreas de Proteção Ambiental (APAS);

- k) Lei 7735 de 1989 criou o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), vinculado a secretaria do Meio Ambiente da Presidência da República. Extinguiu o a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA), ligada ao Ministério do Interior (Minter) e a Superintendência do Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE);
- l) Lei 9433 de 1997 regulamentou o inciso XIX do artigo 21 da Constituição Federal de 1988, instituindo a Política Nacional de Recursos Hídricos, onde se destaca, “em situação de escassez de água os usos prioritários são o consumo humano e a dessedentação de animais; estabelece o regime de outorga de direitos de uso, a cobrança pelo uso dos recursos hídricos e os comitês de bacia; os valores arrecadados com a cobrança pelo uso dos recursos hídricos devem ser aplicados prioritariamente na própria bacia hidrográfica”;
- m) Lei 9605 de 1999, também chamada de Lei do Meio Ambiente. “Dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente”. Destaca-se em sua Seção III – multa e pena para quem “causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou destruição significativa da flora”.

4.10.2 Histórico da legislação paulista

CETESB (1995), Azevedo Neto (1974) apud Nuvolari (2003), os autores apresentam informações sobre a legislação estadual paulista, que adaptado, destaca-se:

- a) Decreto 10890 de 1940 é a primeira legislação específica no Brasil, por ter criado a Comissão de Investigação da Poluição das Águas em São Paulo;
- b) Lei Estadual 2182 de 1953, criou o Conselho Estadual de Controle de Poluição das Águas;

- c) Lei Estadual 118 de 1973, criou a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), antigo centro tecnológico (FESB 1968);
- d) Decreto 8468 de 1976 classificou as águas do estado nas Classes de 1 a 4, sendo que as águas da Classe 1 são as de melhor qualidade, nas quais não é permitido o lançamento de efluentes, mesmo que tratados, e às da Classe 4, são as águas de pior qualidade;
- e) Decreto 14806 de 1980 instituiu o Programa de Controle de Poluição Industrial (PROCOP), que foi alterado pelo decreto 21880 de 1984;
- f) Decreto 24932 de 1986 instituiu o Sistema Estadual do Meio Ambiente e criou a Secretaria de Estado do Meio Ambiente;
- g) Resolução SMA-01 DE 1990, dispõe sobre o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), de obra ou atividade pública ou privada em andamento, não iniciada, autorizada ou aprovada, por quaisquer órgãos ou entidades públicas;
- h) Lei Estadual 7750 de 1992, “dispõe sobre Política Estadual de Saneamento”;
- i) Resolução SMA-42 de 1994, “aprova procedimentos para análise de Estudos de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), no âmbito da Secretaria do Meio Ambiente (SMA)”.

4.10.3 Comparação entre os usos e os requisitos de qualidade

De acordo com Von Sperling (1995a) apud Nuvolari (2003), a Tabela 15, apresenta a associação entre os usos gerais, específicos e os requisitos de qualidade da água de acordo com Resolução CONAMA 20/86.

Tabela 15. Associação entre os usos da água e os requisitos de qualidade

<i>Usos Gerais</i>	<i>Uso específico</i>	<i>Qualidade requerida</i>
Abastecimento de água doméstico	-	Isenta de substancia químicas e organismos prejudiciais à saúde; Baixa agressividade e dureza; Esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor, e odor e ausência de microrganismos).
Abastecimento industrial	A água é incorporada ao produto	Isenta de substancia químicas e organismos prejudiciais à saúde; Esteticamente agradável (baixa turbidez, cor, sabor, e odor); Variável de acordo com o tipo de produto; Baixa dureza e agressividade.
Irrigação	Hortaliças, produtos ingeridos crus ou com casca; Demais plantações	Isenta de substancia químicas e organismos prejudiciais à saúde; Salinidade não excessiva; Isenta de substâncias químicas prejudiciais ao solo e às plantações.
Dessedentação de animais		Isenta de substancia químicas e microorganismos prejudiciais à saúde dos animais;
Preservação da flora e da fauna		Variável com os requisitos ambientais da flora e da fauna que se quer preservar
Recreação e lazer	Contato primário: há contato direto com o meio líquido (natação, esqui); Contato secundário: não há contato direto com o meio líquido (navegação de lazer, pesca e lazer contemplativo).	Isenta de substancia químicas prejudiciais à saúde; Isenta de organismos prejudiciais à saúde; Baixos teores de sólido sem suspensão e de óleos e graxas; Aparência agradável
Geração de energia	Usinas hidrelétricas;	Baixa agressividade;
Transporte	Usinas nucleares.	Baixa dureza. Baixa presença de materiais grosseiros que possam por em risco as embarcações

Fonte: Adaptado de (Nuvolari, 2003).

5 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado, no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Botucatu.

5.1 Aspectos regionais

O sistema de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização, situa-se à direita da entrada principal do Câmpus da Unesp em Rubião Júnior, no município de Botucatu, SP, que segundo Silva (1999), está localizada na Região Centro-Oeste do Estado de São Paulo, e sua sede têm as seguintes coordenadas geográficas: 22° 52' de latitude Sul e 48° 26' de longitude W.Gr.

O Estado de São Paulo, localizado na Região Sudeste do Brasil, possui área aproximada de 249.000 km², que correspondem a 2,9% do território nacional. O Estado de São Paulo é a unidade da federação de maior ocupação territorial, maior contingente populacional (em torno de 37 milhões de habitantes), (CETESB, 2004).

Segundo Castro (2003), Botucatu possui três regiões fisiográficas: Depressão Periférica. Frente e Reverso da “Cuesta”, englobando parte da “Cuesta” Basáltica, denominada de serra de Botucatu, formada por antigos derrames de lava intercalada com camadas de arenito, apresentando escarpados à Leste. O seu reverso acompanha o mergulho geral das camadas mesozóicas para a calha no rio Paraná, formando o Planalto Ocidental Paulista. Discorre ainda sobre a drenagem na região da Depressão Periférica e afluentes, inferindo que os rios que nascem na “Cuesta”, deságuam paralelamente na bacia do rio Tietê (microbacia do Rio Capivari) e na bacia do rio Paranapanema (microbacia do Rio Pardo).

O rio Pardo um afluente do rio Paranapanema, tem sua nascente no município de Pardinho a 1.003 metros de altitude, junto do "front" da Cuesta (Serra do Limoeiro), e seus afluentes são intensamente utilizados para irrigação possuindo dois represamentos artificiais, a Represa da Cascata Véu de Noiva e do Mandacaru, onde está localizado o abastecimento de água, que é captada pela Sabesp, que depois de tratada, é distribuída aos consumidores. Informa ainda que o município de Botucatu pertence a Bacia do Sorocaba e Médio Tietê (SEMA, 2004).

Alonso (1977) apud Castro (2003), indicam que a região de Botucatu é ocupada parcialmente por Floresta Subcaducifólia Tropical e parcialmente por cerrado e araucária (clima subtropical), e esclarecendo ainda: “os solos presentes nas escarpas e fundo de vale, originários dos basaltos ou com forte influência deste, apresentam floresta estacional semi-decídua”; que segundo Etten (1970) apud Castro (2003), se caracteriza como uma forma transicional em composição de espécie entre a floresta sempre-verde e o cerrado.

5.2 O sistema e tratamento de esgoto

O sistema de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização, localizado ao lado do Câmpus da Unesp de Rubião Junior, Botucatu – SP, segundo a Sabesp (2004), tem uma área total aproximada de 79.504,28 m², sendo as áreas das lagoas de 47.849,56 m², e a área da cortina vegetal de 31.654,72 m², e são compostas por uma lagoa anaeróbia e duas lagoas facultativas, todas de concreto, Figuras 4 a 6.



Figura 4. Vista da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” UNESP, distrito de Rubião Júnior. Botucatu – SP (a cima e a direita, as lagoas de estabilização). Fonte: Dias (2004).

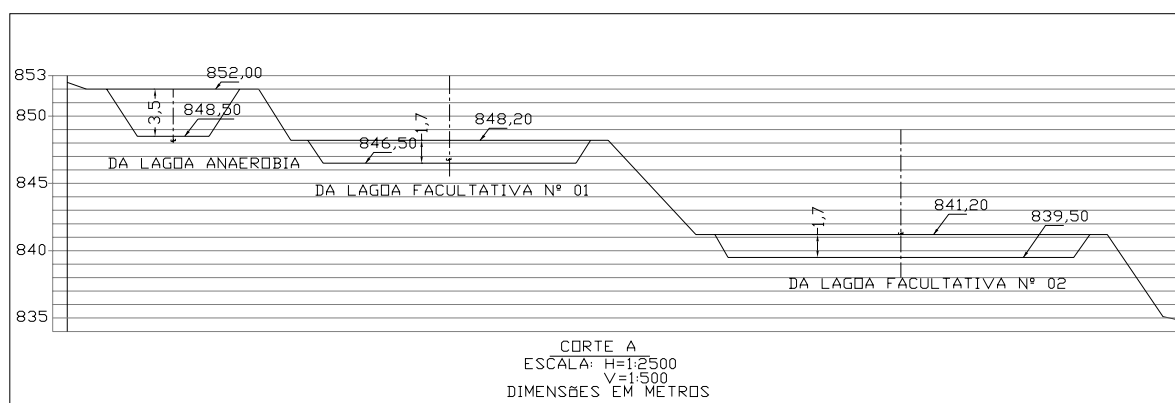


Figura 5. Sistema de esgoto sanitário, seções longitudinais. Fonte: Adaptado, Sabesp (1998).

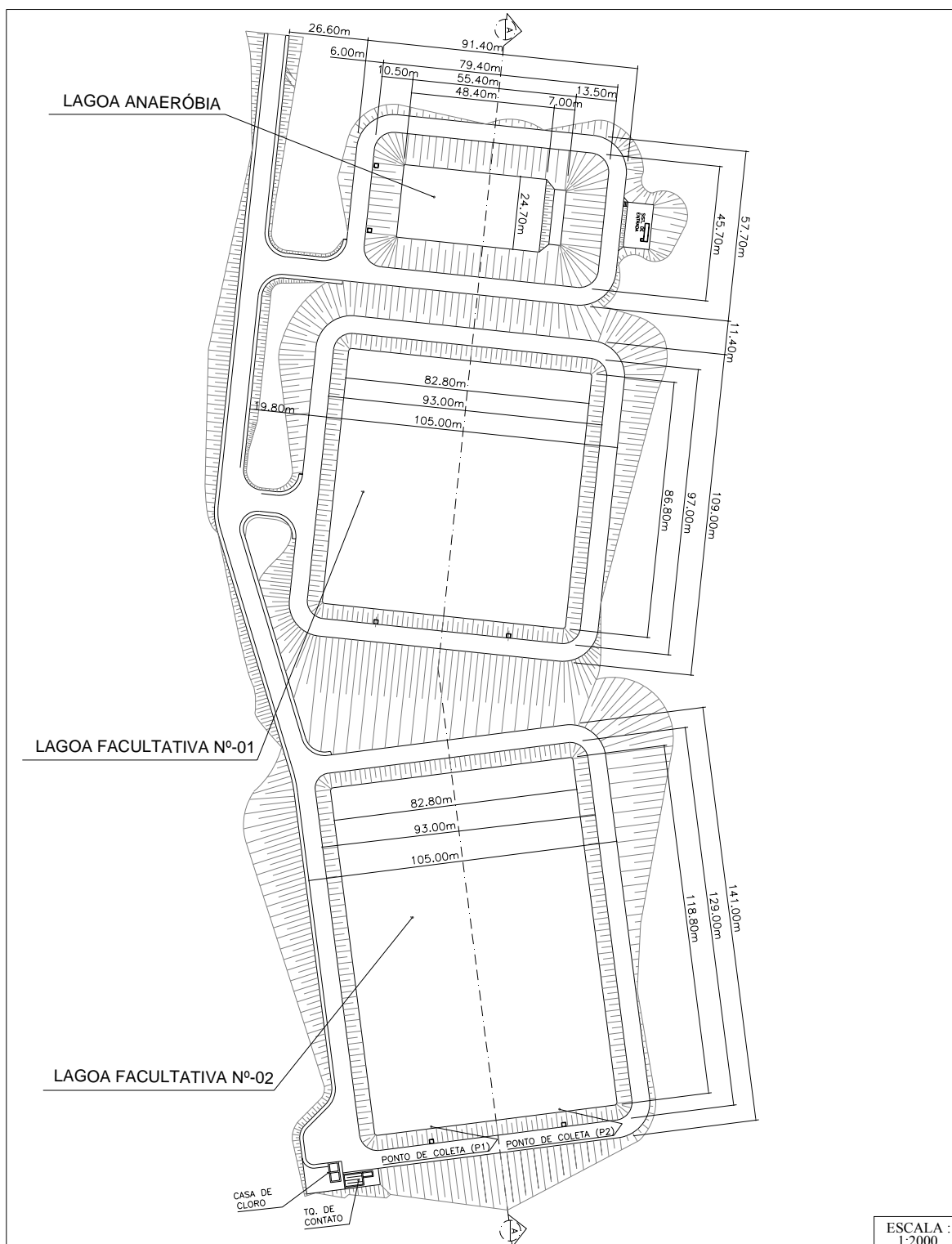


Figura 6. Sistema de esgoto sanitário, vista geral. Fonte: Adaptado, Sabesp (2003).

5.2.1 Lagoa anaeróbia

O esgoto bruto coletado pela rede de esgoto do Câmpus da Unesp de Rubião Júnior, flui para sistema de entrada da lagoa anaeróbia, onde o material grosseiro fica retido na grade e o particulado grosso (areia) é decantado. A lagoa anaeróbia, caracterizada por receber carga orgânica maior, possui área menor e profundidade maior se comparada com as facultativas, favorece a eficiência da decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias Figura 7. Apresenta 3.628 m² de área e volume de 12.700 m³ (45,7 x 79,4 m por 3,5 m de profundidade).



Figura 7. Da esquerda para a direita; vista da lagoa de estabilização anaeróbia e local de entrada do esgoto bruto (acima); plataforma de saída do efluente para a lagoa facultativa primária.

5.2.2 Lagoa facultativa primária

O efluente da lagoa anaeróbia flui por gravidade para a lagoa facultativa primária, onde ocorrem os processos de decomposição da matéria orgânica, de predominância aeróbia. A lagoa facultativa primária Figura 8, apresenta 9.021 m² de área e volume de 13.531 m³ (93,0 x 97,0 m por 1,5 m de profundidade).



Figura 8. Vista da lagoa facultativa primária.

5.2.3 Lagoa facultativa secundária

O efluente da lagoa facultativa primária flui por gravidade para a lagoa facultativa secundária (última lagoa), onde também, ocorrem os processos de decomposição da matéria orgânica, de predominância aeróbia. A lagoa facultativa secundária Figura 9, apresenta 11.904 m^2 de área e volume de 17.856 m^3 ($93,0 \times 128,0 \text{ m}$ por $1,5 \text{ m}$ de profundidade).



Figura 9. Da esquerda para a direita, vista da lagoa facultativa secundária (última lagoa) direção norte e direção sul.

5.3 Locais de coleta das amostras e lançamento do efluente tratado

As amostras foram coletadas na última lagoa facultativa (lagoa facultativa secundária), da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), localizada no Câmpus da UNESP no distrito de Rubião Júnior em Botucatu. As amostras de efluente e resíduo foram coletadas nas proximidades dos pontos identificados de P1 (ponto de coleta de efluente P1), P2 (ponto de coleta de efluente P2). R1 (resíduo do ponto de coleta P1) e R2 (resíduo do ponto de coleta P2) Figuras 10 e 11.



Figura 10. Vista dos pontos de coleta P1 e R1 da lagoa facultativa secundária (última lagoa). Da esquerda para a direita, plataforma com grade submersa e resíduo da borda.



Figura 11. Vista dos pontos de coleta P2 e R2 da lagoa facultativa secundária (última lagoa). Da esquerda para a direita, plataforma com grade submersa e resíduo da borda.

O efluente tratado na última lagoa, segue para o decantador, onde recebe a cloração e em seguida é lançado por tubulação até o córrego. Figura 12.



Figura 12. Da esquerda para a direita, vista do decantador (labirinto) e local de lançamento do efluente tratado, em direção ao córrego dos Cintras.

5.4 Periodicidade das coletas e amostragem

As coletas foram efetuadas por um período de nove meses, (de março a novembro de 2004), seguindo-se um cronograma de coleta, com frequência mensal, que foi dividido em duas estações predominantes, a chuvosa e a seca.

De acordo com a Cetesb (2004), a estação chuvosa compreende o período de outubro a abril e a estação seca compreende o período de maio a setembro.

Preliminarmente foram realizadas amostragens a fim de se conhecer visualmente os locais para posterior adequação de metodologia. As amostras dos resíduos, destinadas às determinações físico-químicas, foram coletadas por raspagem, com o auxílio de espátula e acondicionadas em sacos de polietileno, guardadas sob refrigeração. As amostras dos efluentes destinadas às determinações físico-químicas e espécies químicas foram coletadas, em frascos de polietileno (a primeira água coletada serviu à lavagem dos frascos de coleta e a segunda à amostragem), e à aproximadamente 10 cm abaixo da superfície do efluente da lagoa, de acordo com (SOUZA & DERÍSO 1977).

Para a determinação dos metais o efluente foi armazenado a $\text{pH} < 2$ com adição de ácido nítrico (HNO_3) concentrado.

5.5 Parâmetros físico-químicos e espécies químicas

As variáveis estudadas foram determinadas de acordo com metodologias propostas por (CETESB 1989; GOLTERMAN & CLYMO 1991; GREENBERG et al, 1995).

5.5.1 Odores

O método sensorio para medição de odores consiste na exposição de um grupo de pessoas a um painel de odores, que foi preparado com diluições de ar livre de odor e número de diluições suficientes para reduzir as concentrações mínimas detectáveis (CMD); quatro volumes de ar diluído, adicionado a um volume da unidade de ar amostrado, para reduzir o odorante às concentrações mínimas detectáveis (CMD), cujos detalhes podem ser vistos em ASTM E679-79, apud (RIBEIRO 2003).

O método sensorio utilizado na detecção de odores, realizados na última lagoa, utilizou-se da primeira sensação detectada (por duas pessoas), em função das concentrações mínimas detectáveis (CMD) à diluição de ar local, denominadas de: sem odor, odor de mofo e odor de ovo podre, perceptível no instante de chegada para as coletas.

5.5.2 Temperatura do efluente e do ar

As determinações das temperaturas em (°C) da superfície do efluente e do ar foram medidas no momento da coleta, através de um termômetro digital acoplado no pHmetro Digimed modelo DMPH-2, com eletrodo de vidro combinado, portátil, previamente calibrado com solução padrão no dia da coleta. Na determinação da temperatura do efluente, foram imersos o conjunto eletrodo termômetro de 4 à 5 cm abaixo da área espelhada, até a estabilização (feito a leitura) e na determinação da temperatura do ar, de 1,40 à 1.50 m acima da superfície da área espelhada, até a estabilização, com o termopar exposto à sombra e seco (feito a leitura).

5.5.3 Condutividade elétrica (CE)

A Condutividade Elétrica (CE) foi determinada no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências, UNESP, Botucatu, através do Condutivímetro digital, Tecnocon, modelo MCA-150, corrigida para a temperatura de 25°C com unidade em micro Siemens por centímetro ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

5.5.4 Medida do potencial hidrogeniônico (pH)

As leituras de pH nas amostras foram realizadas utilizando-se o pHmetro Digimed, modelo DMPH-2, com eletrodo de vidro combinado. Na determinação do pH do efluente, foram imersos o conjunto com eletrodo de vidro, de 4 à 5 cm abaixo da área espelhada, até a estabilização (feito a leitura).

5.5.5 Turbidez

A turbidez foi determinada no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências, UNESP, Botucatu, através do Turbidímetro, Turbiquant modelo 1500T cuja unidade é UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez) (GREENBERG et al, 1995).

5.5.6 Sólidos sedimentáveis

A composição de uma água em sólidos que sedimentam é variável e particular para cada curso de água. São constituídos por aquelas substâncias cujo peso específico é maiores que o da água e conseqüentemente tendem a sedimentar. Estes sólidos são provenientes da natureza do terreno, do regime de chuvas e dos resíduos que a água recebe. O processo usado na determinação foi volumétrico. Utilizado o cone Imhoff para a sedimentação (GREENBERG et al, 1995).

L5.5.6.1 Determinação de sólidos sedimentáveis

Completado o volume no cone Imhoff de 1 litro de capacidade com o efluente bem homogeneizado. Deixou-se decantar durante uma hora. Após 45 minutos de decantação, remexeu-se lentamente o líquido com leve toque na parede lateral interna do cone. Registrado em mL de sólidos por litro de amostra.

5.5.7 Óleos e graxas

Óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados foram extraídos da amostra acidificada por contato com solvente orgânico e se evaporou o solvente. O método utilizado é o da extração em funil de separação (GREENBERG et al, 1995).

5.5.7.1 Determinação de óleos e graxas

Colocar 1 litro da amostra em funil de separação de 2000 mL; acidificar com 3-5 mL de ácido clorídrico 1:1. Lavar o frasco de coleta com 15 mL de n-hexano e acrescentar esta porção ao funil de separação, homogeneizar. Adicionar mais 25 mL de n-hexano ao funil de separação e agitar bem por 2 minutos. Esperar a camada de solvente se separar. Retirar a porção aquosa em erlenmeyer de 1000 mL. Filtrar a porção de solvente em funil raiado e papel de filtro Whatman 40 (diâmetro 5,5 cm) umedecido em n-hexano, recolhendo o filtrado em balão previamente tarado (P₃). Transferir a porção aquosa novamente no funil de separação, lavando o erlenmeyer com 15 mL de n-hexano, e acrescentando essa porção ao funil de separação. Acrescentar mais 25 mL de n-hexano ao funil de separação e agitar por 2 minutos. Deixar em repouso por 5 minutos. Retirar a porção aquosa em erlenmeyer de 100 mL. Filtrar a porção de solvente em funil raiado e papel de filtro Whatman 40 (diâmetro 5,5 cm) umedecido em n-hexano, recolhendo o filtrado no mesmo balão tarado, anteriormente utilizado. Lavar o funil de separação com 20 mL de solvente e filtrar esta porção recolhendo-a no balão, lavar o papel de filtro com 5 mL de n-hexano, recolhendo no balão previamente tarado. Evaporar a solução do balão, em rotovapor a ± 60 °C; resfriar em dessecador por 30 minutos e pesar (P₄). Fazer uma prova em branco com água destilada (P₂).

Cálculo pela equação (2):

$$\text{Óleos e Graxas (mgL}^{-1}\text{)} = [(P_4 - P_3) - (P_2 - P_1)] \times 1000 \quad (2)$$

Onde:

P_4 = Peso do balão + amostra seca (g)

P_3 = Peso do balão vazio (g)

P_2 = Peso do balão + branco (g)

P_1 = Peso do balão para o branco vazio (g)

5.5.8 Demanda química de oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio necessária para que ocorra a oxidação (decomposição) química da matéria orgânica presente na água. Neste estudo foi utilizado o método de dicromato Greenberg et al, (1995), onde a matéria orgânica é oxidada por excesso conhecido deste oxidante em meio extremamente ácido, sendo o oxigênio equivalente ao dicromato consumido. Após a digestão, determinado por via espectrofotométrica, realizado leitura a 430 nm no espectrofotômetro Genesys. A demanda química de oxigênio (DQO) é expressa em mg.L^{-1} de oxigênio que seria gasto para oxidar a matéria orgânica presente na amostra, até 300 mg.L^{-1} de DQO (GRANER, ZUCCARI & PINHO, 1998)

5.5.8.1 Reagentes utilizados na determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

- a) Solução de referência equivalente a 300 mg.L^{-1} de DQO: Dissolver 0,2533 g de hidrogenoftalato de potássio p.a. (seco a 120° por 2 horas) por litro de solução, previamente acidificada com 3 mL de solução concentrada de ácido sulfúrico p.a.;
- b) Solução digestora: 7.000 mmol.L^{-1} em dicromato, 40 mmol.L^{-1} em sulfato de mercúrio (II) e 1,5 mol.L^{-1} em ácido sulfúrico. Diluir 85 mL de solução concentrada (18 mol.L^{-1}) de ácido sulfúrico p.a. em cerca de 700 mL de água destilada e, nessa solução, dissolver

2,0593 g de dicromato de potássio p.a. (seco a 140°C por uma hora) e 11,866 g de mercúrio (II) p.a.; transferir quantitativamente a solução para balão volumétrico de 1 L e, após resfriamento até a temperatura ambiente, diluir até a marca com água destilada e homogeneizar. Armazenar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada de vidro;

- c) Solução catalítica: 20 mmol.L⁻¹ em sulfato de prata e 18 mol.L⁻¹ em ácido sulfúrico. Dissolver 6,236 g de sulfato de prata p.a. em um litro de solução concentrada (18 mol.L⁻¹) de ácido sulfúrico p.a. Armazenar em frasco de vidro âmbar, com tampa esmerilhada de vidro;
- d) Diluir 260 mL de solução concentrada (18 mol.L⁻¹) de ácido sulfúrico p.a. em cerca de 200 mL de água destilada e, nessa solução, dissolver 2,967 g de sulfato de prata p.a., e 3,118 g de sulfato de mercúrio (II) p.a.; diluir a um litro com água destilada. Armazenar em frasco de vidro âmbar, com tampa esmerilhada de vidro.

5.5.8.2 Determinações da curva de referência e da demanda química de oxigênio (DQO)

- a) Para uma coleção de 7 tubos de digestão (de vidro, com parede grossa, 25 mm de diâmetro x 250 mm de comprimento), transferir 0,00-0,50-1,00-2,00-3,00-4,00 e 5,00 mL da solução referência com 300 mg.L⁻¹ de DQO, e igualar os volumes a 5,00 mL pela adição respectiva de 5,00-4,50-4,00-3,00-2,00-1,00 e 0,00 mL de água destilada;
- b) Sob homogeneização constante, acrescentar aos tubos 5,00 mL de solução digestora e 10,00 mL de solução catalítica; num oitavo tubo, acrescentar somente cerca de 10 mL de solução prova em branco;

- c) Cobrir os tubos com pequeno funil de vidro de haste curta e recurvada (para contato com a parede do tubo) e aquecer a 140-150°C por duas horas;
- d) Após resfriamento até a temperatura ambiente, ler a 430 nm no aparelho Genesys, em cubetas de 1 cm de caminho óptico, contra prova em branco;
- e) Calcular a regressão: curva padrão a partir da solução referência;
- f) Para determinação em amostras, proceder de maneira idêntica, substituindo-se os 5 mL de solução de referência por 5,00 mL de amostra.

Cálculo pela equação (3):

$$A = k_0 + k_1 \cdot C \Rightarrow C = \left[\frac{(A - 0,6653)}{0,002} \right] \quad (3)$$

Onde:

$C = \text{DQO (mg.L}^{-1}\text{)}$

$A = \text{absorbância;}$

k_0 e $k_1 = \text{coeficientes linear e angular da equação.}$

5.5.9 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio no efluente foi determinada pelo método de Winkler modificado, conforme descrito por (CETESB 1989; GOLTERMAN et al, 1991 e GREENBERG et al, 1995).

O método fundamenta-se em fornecer à amostra de efluente, um composto oxidável pelo oxigênio da mesma, o hidróxido manganoso, medindo-se a quantidade de composto oxidado. Quanto maior a quantidade de oxigênio na amostra, maior será a quantidade de composto oxidado.

5.5.9.1 Procedimento para as diluições de demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

Conforme descrito por Braile & Cavalcante (1993), com a demanda química de oxigênio (DQO) obtida das amostras, faz-se a determinação das alíquotas a serem utilizadas na análise da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Se a demanda química de oxigênio (DQO) for inferior a 300 mg.L^{-1} , dividir 5.000 pela (DQO) da amostra. Obtem-se os mL a ser adicionados à segunda proveta de 1000 mL. Na primeira proveta de 1000 mL, adicionar um volume menor e na terceira, um volume maior que a segunda.

5.5.9.2 Alguns reagentes utilizados na determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

- a) Solução de cloreto férrico: dissolver 0,25 g de FeCl_3 em 1 litro de água destilada;
- b) Solução de sulfato de magnésio: dissolver 22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água destilada;
- c) Solução de cloreto de cálcio: dissolver 27,5 g de CaCl_2 anidro em 1 litro de água destilada;
- d) Solução buffer de fosfatos: dissolver 8,5 g de KH_2PO_4 , 21,75 g de K_2HPO_4 , 33,4 g de $\text{NaHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 1,7 g de NH_4Cl em 1 litro de água destilada.

5.5.9.3 Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

- a) Acertar diluição para DBO;
- b) Colocar em provetas de 1000 mL as quantidades de amostra e acrescentar: 1 mL de tampão de fosfato pH 7,2; 1 mL sulfato de magnésio (MgSO_4); 1 mL cloreto de cálcio (CaCl_2); 1 mL de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

- c) Completar o volume até 1000 mL com água destilada. A proveta deve estar inclinada, colocando a água vagarosamente para não haver a formação de bolhas de ar. Tampar e homogeneizar;
- d) Colocar em frascos para DBO. Cada diluição deve ter frascos A (OD^0) e B (OD^5), completar até transbordar afim de não haver retenção de bolhas de ar;
- e) Rotular todos os frascos, tampar até travar;
- f) Guardar os frascos em câmara climatizada a 20°C por 5 dias – frascos B. Após 5 dias, prosseguir a partir de item “g” a “n”, (OD^5).
- g) Nos frascos A (OD^0) acrescentar com a ponta da pipeta mergulhada na amostra: 2 mL solução sulfato manganoso; 2 mL de iodeto de azida;
- h) Tampar, agitar, aguardar decantação, formando precipitado;
- i) Adicionar 2 mL de fluoreto de potássio, agitar e esperar decantar;
- j) Adicionar 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (na capela); agitar várias vezes até dissolução da suspensão/precipitado;
- k) Adicionar 200 mL de amostra em erlenmeyer de 250 mL;
- l) Titular o iodo liberado com suave agitação usando solução 0,025N padronizada de tiosulfato de sódio em bureta até obtenção da coloração amarelo palha;
- m) Interromper a titulação para adição de 5 mL da suspensão indicadora de amido;
- n) Prosseguir a titulação, gota a gota até brusco e permanente desaparecimento de cor azul. Anotar o volume consumido e prosseguir com os cálculos.

Calculo da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de acordo com a equação (4):

$$DBO^5 (\text{mg.L}^{-1}) = \left[\frac{(\text{OD}^0) - (\text{OD}^5) \cdot 100}{D} \right] \quad (4)$$

Onde:

DBO^5 = demanda bioquímica de oxigênio após 5 dias de incubação a 20 °C em $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$.

(OD^0) = oxigênio dissolvido inicialmente em $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$.

(OD^5) = oxigênio dissolvido após 5 dias de incubação a 20 °C em $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$.

D = % da diluição.

5.5.10 Nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal em amostras de água é determinado pelo método de Nessler após digestão, destilação, e determinação espectrofotométrica com o reagente de Nessler, de acordo com (GREENBERG et al, 1995).

Esta forma é determinada por digestão da amostra em solução alcalina, resultando amônia que é, então, removida por destilação, e posteriormente quantificada pelo reagente de Nessler espectrofotometricamente, com leitura a 420 nm.

5.5.10.1 Determinação da curva de referência para nitrogênio amoniacal

Para uma série de dez balões volumétricos de 50,00 mL, transferir 0,0 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 – 10,0 – 15,0 – 20,0 – 25,0 mL de solução padrão de amônio ($10 \mu\text{g de NH}_4 - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$), correspondendo às seguintes concentrações 0 - 0,2 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 1,6 - 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 $\text{mg de N-NH}_4.\text{L}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente, acrescentar em cada balão 10 mL de água destilada, 0,5 mL de hidróxido de sódio 6 mol.L^{-1} , agitado e posteriormente adicionar 1,0 mL do reagente de Nessler, agitar e completar o volume com água destilada, tampar e homogeneizar. Realizar a leitura entre 30 minutos e 35 minutos em espectrofotômetro a 420 nm, e contra prova em branco

5.5.10.2 Determinação de nitrogênio amoniacal

Uma alíquota de 500 mL de amostra transferir para balão de Kjeldahl com pérolas de vidro, 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, 6,7 g de sulfato de potássio e 1,5 mL de sulfato de mercúrio (II) $0,27 \text{ mol. L}^{-1}$ e digerir até fumos (solução apresentar uma cor clara).

Com o extrato frio diluir a 500 mL com água deionizada, adicionar 0,5 mL (10 gotas) de solução indicadora de fenolftaleína, 50 mL de hidróxido/tiosulfato (pelas paredes), $12,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em hidróxido de sódio, e quando a solução apresentar-se turva acrescentar mais hidróxido/tiosulfato até a coloração rosa.

Destilar recolhendo 190 mL do destilado em balão volumétrico de 250,00 mL, que contenha 50 mL de ácido bórico $0,32 \text{ mol. L}^{-1}$ (a ponta do condensador ficará imersa na solução).

Adicionar 2,5 mL de Na OH 6 mol.L^{-1} , 5 mL do reativo de Nessler e completar o volume para 250 mL com água de lavagem do condensador, seguido de homogeneização. Realizar a leitura após 30 minutos em espectrofotômetro a 420 nm, contra prova em branco.

O cálculo dos parâmetros, conforme equação (5) da reta inerente. O valor obtido será dividido por 2 (volume de 500 mL da amostra, concentrado para 250 mL);

$$A = k_0 + k_1 \cdot C \Rightarrow C = \left[\frac{(A - 0,01783)}{0,19116} \right] \quad (5)$$

Onde:

A = absorvância;

C = concentração nitrogênio em mg.L^{-1} ;

k_0 e k_1 = coeficientes linear e angular da equação;

$R^2 = 0,99896$

5.5.11 Carbono orgânico total (COT)

As amostras de efluentes foram filtradas à vácuo em filtro milipore 0,2 µm e posteriormente conservadas em frascos rotulados. A solução presente nos frascos foi analisada quanto ao carbono orgânico total (COT), através do aparelho TOC-VCPH (Total Organic Carbon Analyzer), Shimadzu, interfaciado a um computador, onde o registro obtido no aparelho é diretamente proporcional a quantidade de carbono orgânico total (COT), da amostra (GREENBERG et al, 1995).

5.5.12 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) do resíduo sólido foi determinado através da bomba calorimétrica adiabática modelo Parr 1341 (CAMPOS, 1998).

5.5.12.1 Amostragem dos resíduos sólidos

De acordo com Vogel (1981), utilizou-se da técnica mais apropriada de amostragem para mistura sólida (interferências, método para separação e ou remoção da substância de interesse e análise quantitativa). Coletado várias porções de resíduos retirados dos pontos de coleta (cerca de 250 g no total), para garantir a representatividade do todo.

5.5.12.2 Determinação do poder calorífico superior (PCS)

As amostras úmida e seca (em estufa a 105°C durante 1 hora) foram particuladas, homogeneizadas e comprimidas com cerca de 1 g de resíduo. A pastilha foi colocada em cadinho de aço inox e pesada (Pi) na balança eletrônica (Mettler Toledo, modelo BP 602), com precisão de 0,01g, Figura 13.

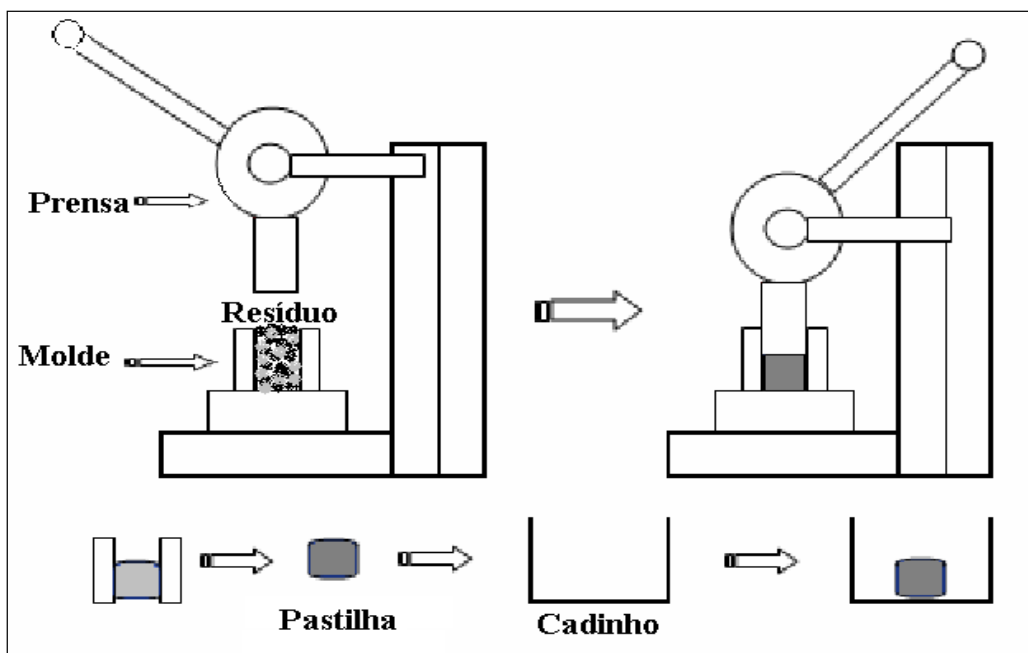


Figura 13. Confeção das pastilhas na prensa.

Colocado o cadinho com a pastilha no berço do dispositivo de fonte de tensão (corrente contínua), fixado com fio de níquel-cromo com 10 cm de comprimento. A pastilha dentro do cadinho, foi amarrada com o fio a 3mm aproximadamente acima da sua base, para proporcionar eficiência na queima e redução da possibilidade de combustão incompleta, Figura 14.

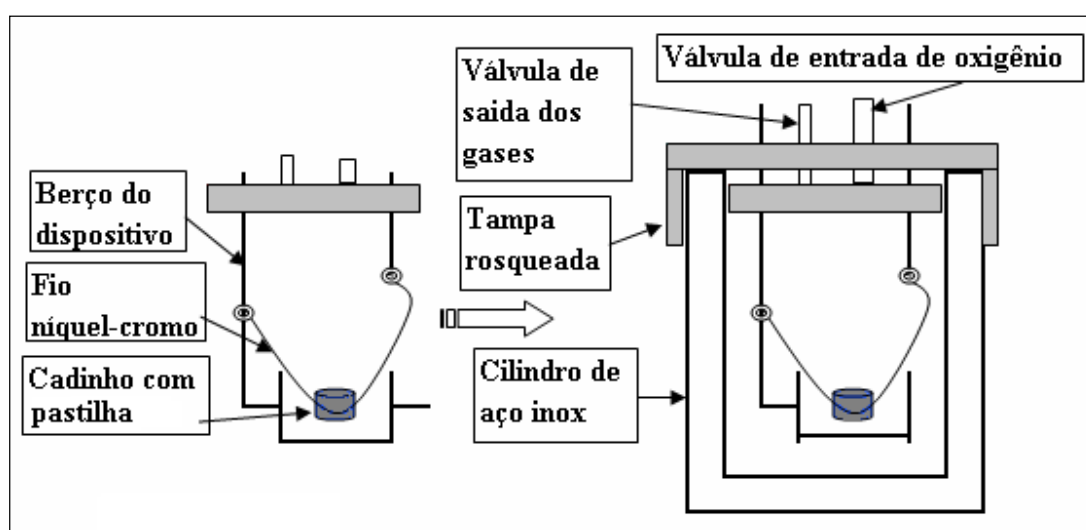


Figura 14. Fixação do cadinho com amostra e fio níquel-cromo no berço do dispositivo.

Adaptado dentro do compartimento cilíndrico o conjunto montado (cadinho, pastilha, fio e dispositivo). Rosqueado a tampa e fechado a válvula de escape de gases. Conectado a mangueira de oxigênio à válvula de entrada do cilindro, e pressurizado oxigênio a 30 atmosferas de pressão (regulagem no manômetro). Retirado a mangueira de oxigênio. Colocado o cilindro no balde de inox, contendo 2000 mL de água destilada. Conectado os terminais elétricos, juntamente com a tampa e termômetro de precisão 0,01 °C e hélice de agitação, Figura 15.

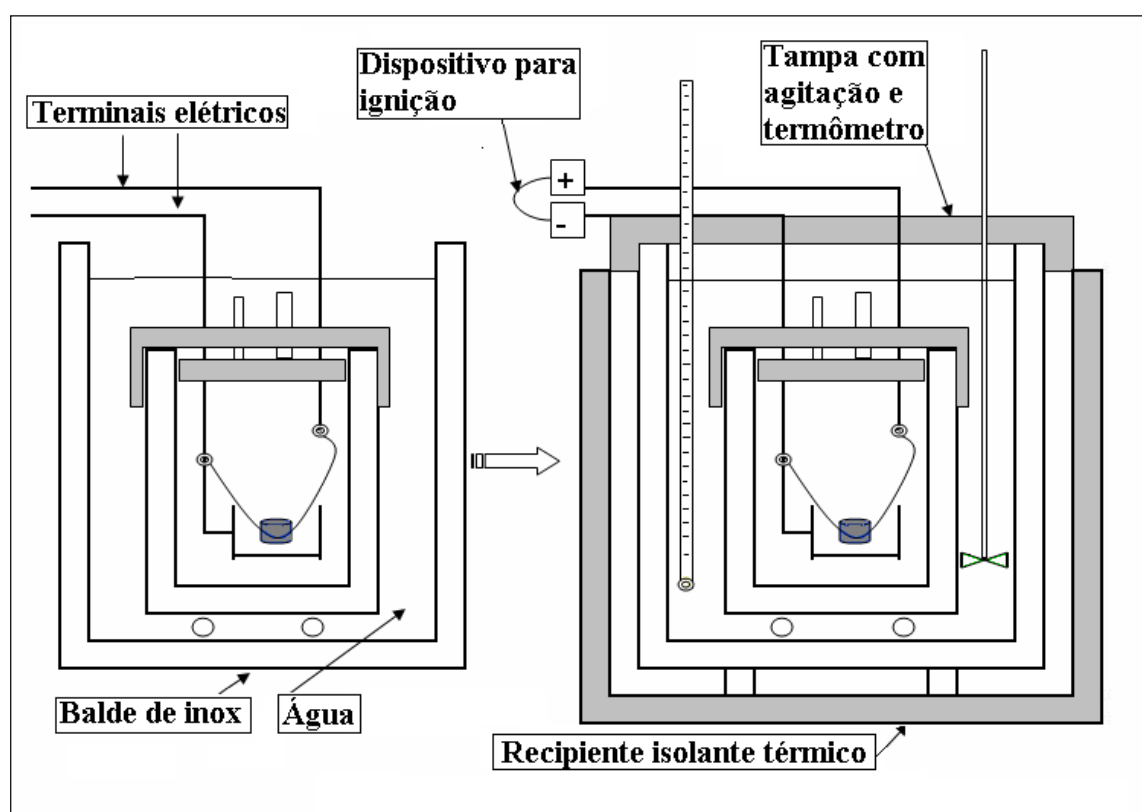


Figura 15. Montagem final dos conjuntos na bomba calorimétrica.

Deixado ligado sob agitação durante 5 minutos, para estabilização, anotado a temperatura inicial (T_i) e apertado o botão de ignição: a temperatura sobe durante 7 minutos estabilizando-se em seguida. Anotado a temperatura final (T_f). Desmontado o sistema, pesado o cadinho (P_f) e reservado o cilindro com dispositivo para análise do ácido formado. Calcula-se o (PCS), de acordo com a equação (6), tanto para o resíduo seco, como para o resíduo úmido (BRITO, 1986 apud TANAKA & PORFÍRIO, 2002).

$$PCS = \left[\frac{M \cdot A \cdot \Delta T}{m} \right] - C \quad (6)$$

Onde:

PCS = Poder calorífico Superior em $J \cdot g^{-1}$ ou em $kcal \cdot kg^{-1}$ ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot 4,186$)

M = Massa de água colocada no aparelho (2000g)

A = Constante do aparelho = $2,44 J \cdot (^\circ C \cdot g)^{-1}$

ΔT = Temperatura final (Tf) em $^\circ C$, menos temperatura inicial (Ti) em $^\circ C$.

m = Massa incinerada da amostra em gramas (g)

C = Calor de combustão do fio = $1400 cal \cdot g^{-1} = 2,3 cal \cdot cm^{-1} = 9,63 J \cdot cm^{-1}$

5.5.13 Determinação do poder calorífico superior (PCS), considerando a produção de ácido

Segundo Crockford & Nowell (1961), cada mol de ácido nítrico (HNO_3) que se forma no calorímetro, contribui com 14.500 calorias (60.697 J).

Determinado o número de mols formado, pela neutralização da solução obtida através da lavagem do cilindro e dispositivo do calorímetro, logo após a desmontagem. A amostra foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração $0,25 mol \cdot L^{-1}$, utilizado fenolftaleína como indicador, e assim obtido o volume gasto na neutralização. Calcula-se o número de mols, conforme equação (7), a quantidade de calor, conforme equação (8) e o (PCS), conforme equação (9), tanto para o resíduo seco, como para o resíduo úmido:

$$N = V \cdot F \quad (7)$$

Onde:

N = Número de mols

V = Volume gasto em litros na neutralização

F = fator de correção da solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,25 mol \cdot L^{-1}$

$$Q_H = \frac{N \cdot Q}{M} \quad (8)$$

Onde:

Q_H = Quantidade de calor produzida pelo ácido nítrico (HNO_3) em calorias;

N = Número de mols obtidos na neutralização;

Q = 14.500 calorias ou 60.697 Joules;

M = 1 mol.

$$\text{PCS}_H = \text{PCS} - Q_H \quad (9)$$

Onde:

PCS_H = Poder calorífico superior considerando a produção de ácido em kJ.kg^{-1} ;

PCS = Poder calorífico superior em kJ.kg^{-1} ;

Q_H = Quantidade de calor produzida pelo ácido em kJ.kg^{-1} .

5.5.14 Determinação do poder calorífico inferior (PCI)

Na determinação do poder calorífico inferior (PCI), foi quantificado a porcentagem de hidrogênio, a quantidade de enxofre e a porcentagem de umidade na amostra produzida na combustão do resíduo, subtraído das calorias produzidas no poder calorífico superior menos as calorias produzidas pelo ácido (PCS_{QH}), tanto para o resíduo seco, como para o resíduo úmido.

Na determinação do poder calorífico inferior (PCI), conforme equação (10), foi subtraído do poder calorífico superior menos as calorias produzidas pelo ácido (PCS_{QH}), a porcentagem de hidrogênio, a quantidade de enxofre e a porcentagem de umidade no resíduo produzida na combustão, tanto para o resíduo seco, como para o resíduo úmido, de acordo com a fórmula (DOAT, 1977 apud TANAKA & PORFÍRIO, 2002).

$$PCI = PCS_H - (k_1 \cdot k_2 \cdot \%H_2 + \%S + \%μ) \quad (10)$$

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior kJ.kg^{-1} ;

PCS_H = Poder calorífico superior considerando a produção de ácido kJ.kg^{-1} ;

k_1 = 600 kcal ou 2.511,60 J (valor médio de energia absorvida por quilograma de água, para se atingir a temperatura de evaporação);

k_2 = 9 (múltiplo do peso de hidrogênio contido no combustível, que fornece o peso da água formada durante a combustão);

$\%H_2$ = Hidrogênio contido na amostra;

$\%S$ = Enxofre contido na amostra;

$\%μ$ = Umidade contida na amostra.

5.5.14.1 Determinação da porcentagem de hidrogênio

O valor médio (10% de hidrogênio¹) utilizado no cálculo da fórmula do (PCI), foi atribuído à amostra analisada (resíduo), em função de possuir como características: uma cadeia carbônica complexa, e estequiometria não determinada.

5.5.14.2 Determinação da porcentagem de enxofre

A análise para detecção da presença de enxofre na amostra foi utilizado o método qualitativo. Em uma série de tubos de ensaio, foi colocado respectivamente 2, 4, 6, 8, 10 mL da amostra acidificada, digerida e filtrada. Adicionado as mesmas proporções de cloreto de bário (BaCl_2) $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. a quente. Não ocorreu a formação de sulfato de bário (precipitado branco), (VOGEL, 1981).

¹ Informações cedidas pela Prof^a. Dr^a. Assunta Maria Marques da Silva do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP, Botucatu-SP

5.5.14.3 Determinação da umidade

O teor de umidade, conforme equação (11) foi determinado em estufa com ventilação de ar forçada (105 ± 3 °C, durante 1 hora), em cadinho de porcelana. Resfriado em dessecador e pesado em balança analítica (TANAKA & PORFÍRIO, 2002; MACEDO, 2003).

$$\% \mu = \frac{(\mu - ms) \cdot 100}{\mu} \quad (11)$$

Onde:

% μ = porcentagem de umidade (resíduo úmido)

μ = massa de resíduo úmido (g)

ms = massa de resíduo seco (g)

5.5.15 Preparação da amostra para determinação de metais no efluente

Transferido 500 mL do efluente para um béquer de forma alta, adicionado 2 mL de HNO₃ concentrado e homogeneizado; aquecido em bloco digestor até volume de 2 mL. Adicionado de 2 em 2 mL água oxigenada (H₂O₂) 29-32% p.a., e de 2 em 2 mL de HNO₃ concentrado, até a obtenção de uma amostra com transparência, isenta de matéria orgânica, filtrado (papel de filtro Whatman 40, diâmetro 5,5 cm); transferido este volume para balão volumétrico de 25 mL (lavado várias vezes o béquer com pequenas porções de água destilada), tampado, homogeneizado e transferido para frascos de polietileno (ODIER, 1978).

5.5.16 Preparação da amostra para determinação de metais no resíduo

Este método consiste na digestão de cerca de 0,5 g das amostras, em frascos de Kjeldahl com ácidos nítricos (HNO₃) concentrado e ácido perclórico concentrado (HClO₄), numa proporção de 3:2 mL, respectivamente. Estes frascos permaneceram em aquecimento em uma placa digestora à 130°C – 150°C em torno de 25 horas (para descarte de

toda a matéria orgânica presente no resíduo até o volume de 2 mL). . Adicionado de 2 em 2 mL água oxigenada (H₂O₂) 29-32% p.a., até a obtenção de uma amostra com transparência, isenta de matéria orgânica. Filtrado (lavado várias vezes o com pequenas porções de água destilada e filtrado com papel de filtro Whatman 40, diâmetro 5,5 cm) Transferido para balão volumétrico de 25 mL tampado, homogeneizado, e para frascos de polietileno (ODIER, 1978).

5.5.17 Metal total

A solução presente nos frascos para as determinações dos teores dos metais: Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Níquel (Ni), e Zinco (Zn), foram realizadas através do espectrofotômetro de absorção atômica (AA – 6800 – Atomic Absorption Spectrophotometer, Shimadzu), interfaciado a um computador, onde o registro obtido no aparelho é diretamente proporcional à quantidade de emissão atômica produzida pelo metal na amostra (CAMPOS, 2001).

De acordo com as curvas de referências obtidas Figuras 16 a 22, foram calculados os teores dos metais, conforme equação (12), tanto para efluentes como para resíduos:

$$C = \left[\frac{(A - k_0)}{F.k_1} \right] \quad (12)$$

Onde:

C = concentração do metal em (mg.L⁻¹) ou em (µg.L⁻¹) = X;

A = absorvância = Y;

k₀ e k₁ = coeficientes linear e angular da equação;

F = fator de diluição.

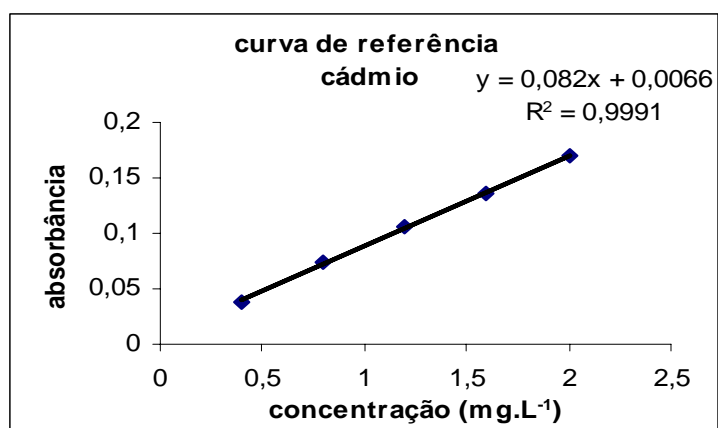


Figura 16. Curva de referência para o metal cádmio.

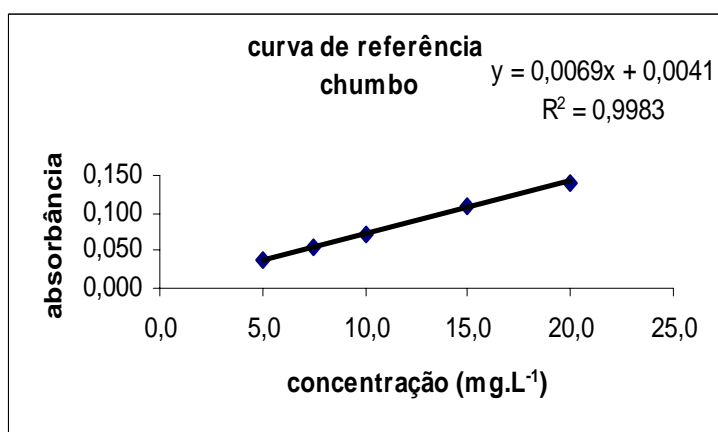


Figura 17. Curva de referência para o metal chumbo.

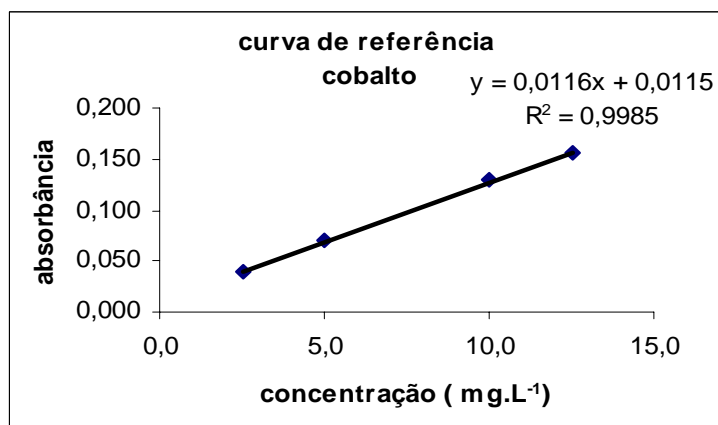


Figura 18. Curva de referência para o metal cobalto.

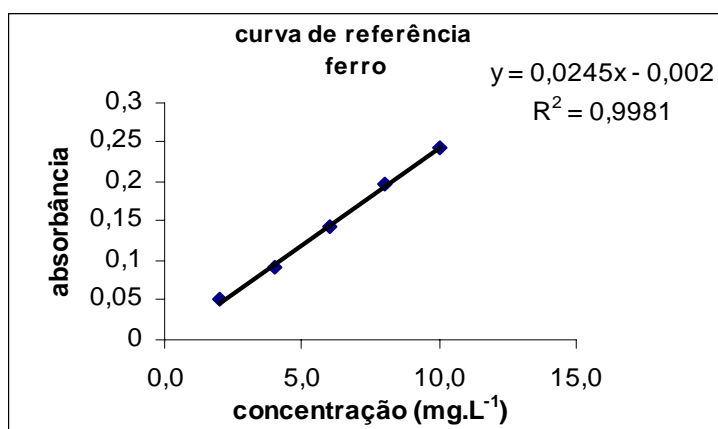


Figura 19. Curva de referência para o metal cobre.

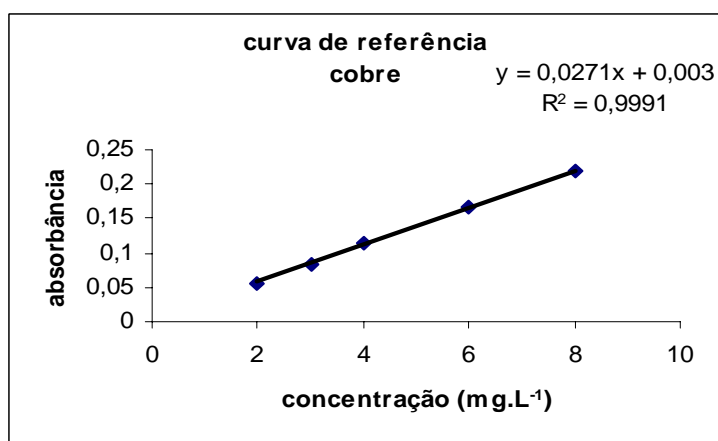


Figura 20. Curva de referência para o metal ferro.

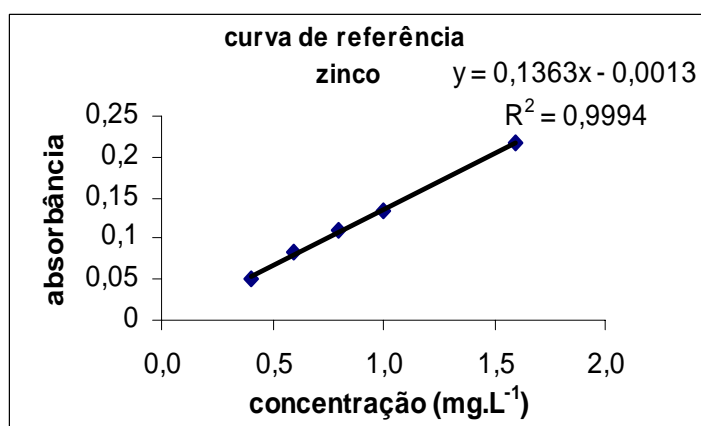


Figura 21. Curva de referência para o metal níquel.

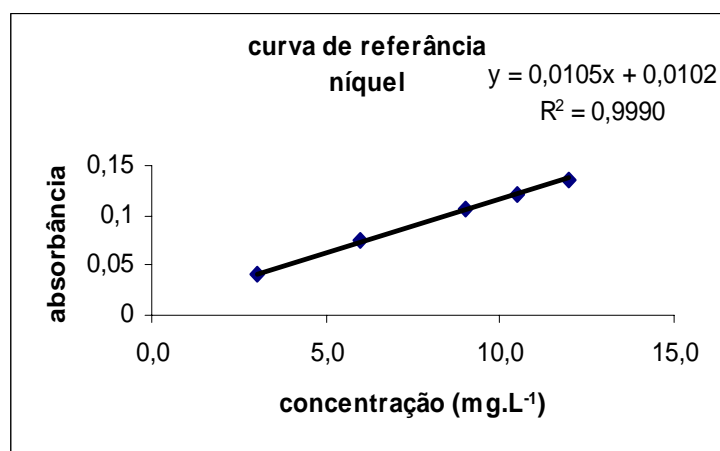


Figura 22. Curva de referência para o metal zinco.

5.5.18 Metodologia estatística

O estudo da umidade dos resíduos nos pontos de coleta segundo as variáveis PCS, PCS_{QH} e PCI foi realizado por meio do teste (t Student) para amostras pareadas.

Em relação a comparação dos pontos de coletas para as variáveis DQO, SS, pH, temperatura do efluente, temperatura do ar, Co, Ni e Pb procedimento semelhante ao anterior foi adotado (test t pareado). Para as demais variáveis (CE, COT, Turbidez, Óleos e graxas, Cd, Cu, Fe e Zn) utilizou-se o teste não-paramétrico de Wilcoxon (ZAR, 1999).

A opção pelo teste paramétrico ou não-paramétrico foi determinada pela aderência dos dados à distribuição normal de probabilidades. Ou seja, quando aderente utilizou-se a técnica paramétrica (t de Student), caso contrário, técnica não-paramétrica (Wilcoxon).

Todas as discussões foram realizadas no nível de 5% de significância².

² Informações cedidas pela Prof. Dr. Carlos Padovani do Departamento de Bioestatística do Instituto de Biociências da UNESP, Botucatu-SP.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo da qualidade do efluente tratado pelo sistema de lagoas de estabilização, foram considerados alguns parâmetros físico-químicos e espécies químicas, já no resíduo sólido produzido pela última lagoa de estabilização, o poder calorífico inferior. Tanto para o efluente como para o resíduo, foram considerados os teores de metais. Os resultados obtidos foram relacionados com o período de seca e de chuva, período atípico em função da paralisação parcial das atividades no Câmpus da UNESP em Rubião Júnior, com a intenção de detectar possíveis alterações no comportamento do sistema estudado.

O tratamento estatístico apresentou para todas as variáveis estudadas, ($P > 0,05$), indicando não haver diferenças significativas entre os pontos de coleta, exceto para o metal chumbo no efluente e poder calorífico inferior no resíduo ($P < 0,05$).

6.1 Parâmetros físico-químicos e espécies químicas do efluente

6.1.1 Cor e Odor

A Tabela 16 indica não haver diferenças significativas com relação à cor e odor, mantendo-se durante o período de análise, mesmo padrão de cor, com variações de tons no período de chuva e seca, e concentração odorífica detectadas, de mofo, provavelmente provocados ainda por gases produzidos pelas atividades aeróbias e ou mistura de substâncias odoríficas (RIBEIRO, 2003).

Tabela 16. Observações relativas à cor e odor no dia da coleta das amostras

<i>Data</i>	<i>Horário</i>	<i>Cor</i>	<i>Odor</i>
03/03/04	09h00min às 10h00min	Verde	Desagradável
07/04/04	10h30min às 11h30min	Verde	Desagradável
05/05/04	10h30min às 11h30min	Verde	Desagradável
02/06/04	10h30min às 11h30min	Verde	Desagradável
07/07/04	10h00min às 11h00min	Verde	Desagradável
04/08/04	08h45min às 09h30min	Verde	Desagradável
08/09/04	09h20min às 10h00min	Verde	Desagradável
04/10/04	10h00min às 11h00min	Verde	Desagradável
04/11/04	14h00min às 15h00min	Verde	Desagradável

Observações: 1) O Decreto 8468/76, não fixa valor de lançamento. Fonte: (Nuvolari, 2003).

2) Odor desagradável. Fonte (Ribeiro, 2003).

Segundo Oliveira (1987), analisando conjuntamente as características físicas da água, cor e odor, indicam a presença de substâncias dissolvidas de natureza orgânica em decomposição, gases dissolvidos e algas, onde conclui-se que deve haver ausência de cor e odor na água potável, já no efluente, as observações da Tabela 16 indicam evidências qualitativas de substâncias orgânicas.

6.1.2 Índices pluviométricos

De acordo com Cetesb (2004), o período de seca é considerado de maio a setembro e o de chuva de outubro a abril. Os índices pluviométricos do ano de 2004 comparativamente ao ano de 2003, apresentam maiores máximas e menores mínimas no período de seca, conforme Figura 23.

No ano de 2003 o total de chuva em Botucatu foi de 1454,6 mm e no período de março a novembro de 2003 e 2004: 731,1 e 708,9 mm respectivamente.

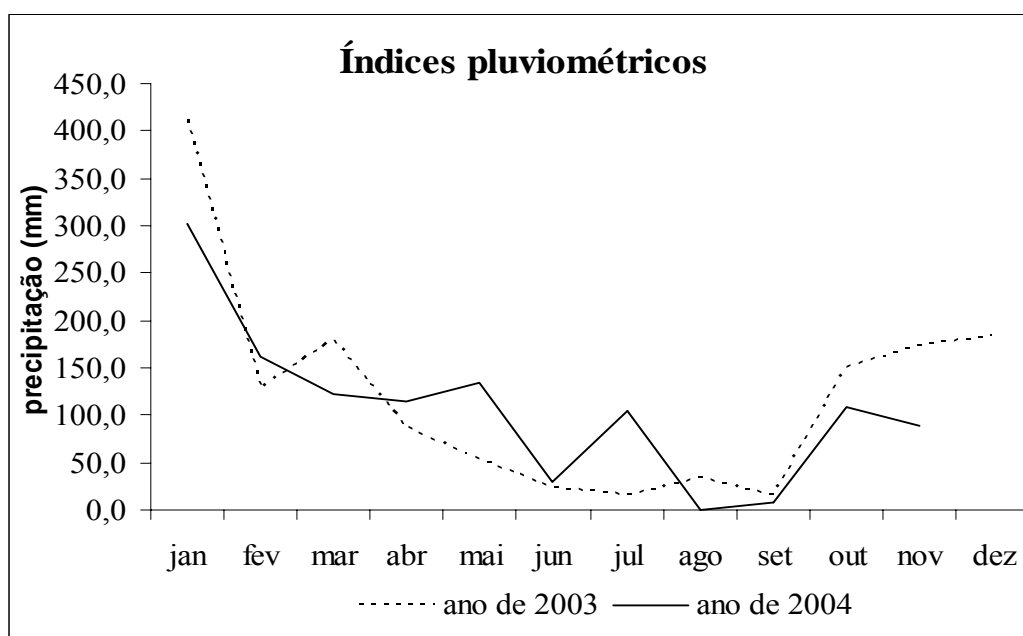


Figura 23. Comparação entre os índices pluviométricos mensais do ano de 2003 e 2004. Fonte: Departamento de Recursos Naturais da Fazenda Experimental Lageado – UNESP – Câmpus de Botucatu.

Analisando as precipitações pluviométricas do ano de 2004, verifica-se que no período de chuva, ocorreu um aumento de 97,8%, comparativamente ao período de seca (54,9 e 108,6 mm). O valor de mínimo 0,2 mm ocorreu no mês de agosto, período de seca e o valor de máximo 133,50 mm no mês de maio, início do período de seca, pois logo em junho, a precipitação foi de 28,8 mm, a média no período foi de 81,23 e 78,77 mm para 2003 e 2004 respectivamente.

Assim sendo, supõe-se que ocorreu diluição das concentrações dos parâmetros analisados no período chuvoso em relação às concentrações analisadas no período de seca, pois, representam respectivamente 61,3 e 38,7% (434,4; 274,5 mm) do total das precipitações no período estudado.

De acordo com Pereira & Sentelhas (2001), Milde (2001) apud Nogueira (2003), as precipitações pluviométricas da região, têm média histórica nos meses chuvosos de (outubro a março), contribuindo com 977 mm de um total anual de 1257 mm e que esse aporte de chuvas é responsável pelo suprimento de 78% do total anual e os 22% restantes, ou 280 mm, ocorrem entre abril e setembro.

6.1.3 Temperatura do efluente

Analisando-se a temperatura do efluente, com mínima de 18,17 °C que ocorreu no mês de agosto, período de seca e a temperatura máxima 28,75 °C, que ocorreu no mês de novembro, período de chuva, indicam dessa forma, uma consistência para o processo de tratamento de esgoto por lagoas de estabilização (NUVOLARI, 2003).

A média ficou em 22,4 °C, as outras medidas descritivas como mediana 20,96 °C e desvio padrão 3,41 °C indicaram também, não haver diferenças significativas ($P > 0,05$), com repetição entre as duas extremidades da lagoa.

Pela Figura 24, observa-se que as temperaturas foram favoráveis para o rendimento da lagoa, pois segundo Mc Garry & Pescod (1970) apud Nuvolari (2003), a temperatura média do ar nos meses mais frios do ano para São Paulo (cerca de 15 °C), garante que a lagoa de estabilização permaneça facultativa e não se torne anaeróbia nas condições críticas de inverno. Temperaturas acima de 20°C implicam que a matéria orgânica decomposta em condições anaeróbias tenha um rendimento compatível a um tempo de detenção hidráulica na faixa de 3 a 5 dias, e para temperaturas abaixo de 20°C, de 4 a 6 dias.

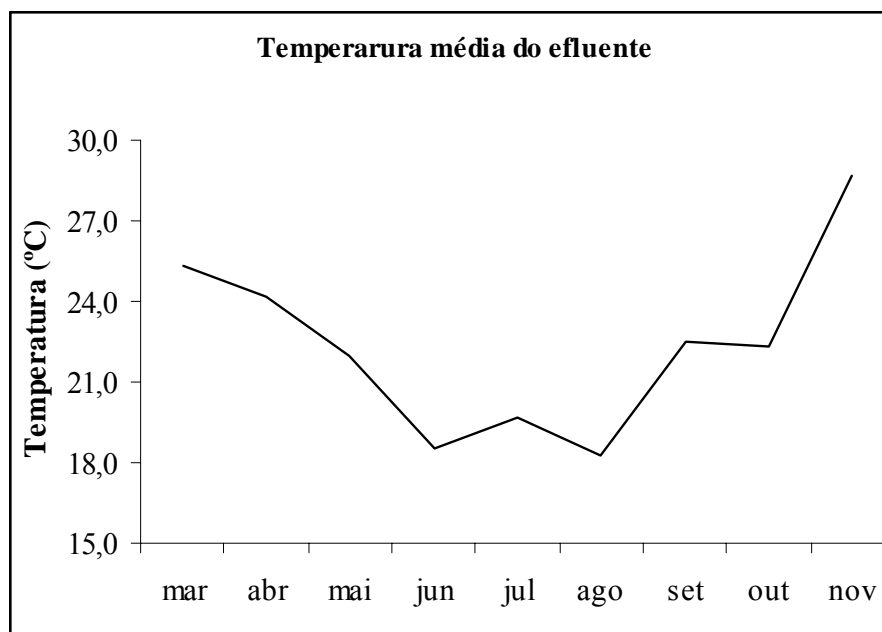


Figura 24. Valores médios mensais da temperatura do efluente

Condições não críticas relativas a solubilidade do oxigênio foram observadas, pois, segundo Braile & Cavalcante (1993); Macedo (2001), a elevação da temperatura, estimulam as atividades biológicas, resultando no consumo maior de oxigênio, justamente quando a solubilidade do oxigênio é menor a temperaturas mais altas (14 mg.L^{-1} à $0 \text{ }^\circ\text{C}$; 9 mg.L^{-1} à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e menos que 7 mg.L^{-1} à $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

O Decreto 8468/76, segundo Nuvolari, (2003), determina o padrão de lançamento até temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, visando controle de efluentes industriais. A temperatura máxima de $29 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorrida no período estudado deriva de condições climatológicas e não industriais.

Camargo et al (1995) em estudo realizado em alguns corpos d'água do município de Rio Claro, observou, também, nas estações de coleta, nos anos de 1988 a 1990 temperatura média de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ nas descargas de esgoto orgânico.

6.1.4 Potencial hidrogeniônico (pH)

Os valores obtidos do pH, com repetições em duas extremidades da lagoa, indicaram não haver diferenças significativas ($P > 0,05$), com valor de mínimo de 7,09 em junho (período de seca); valor de máximo de 10,13 em novembro (período de chuva); média de 8,47; mediana de 8,61, e desvio padrão de 1,05.

Analisando de forma conjunta as flutuações de pH no período de estudo, Tabela 17, verificou-se que os valores de pH apresentaram características básicas durante todo o período analisado. Segundo Andersen (1994) apud Silva (1998), fermentações e outros fenômenos característicos da presença de grande quantidade de material orgânico proveniente de fontes pontuais são responsáveis pelos pH alcalinos.

Verificou-se também que nos meses de maio a julho (período de seca), os valores estiveram entre 7,21 e 7,35 e nos demais (período de chuva) entre 8,62 a 10,13. Vale destacar que Kadlec & Knight (1996) apud Nogueira (2003) informam que “em ecossistemas aquáticos, a fotossíntese utiliza o dióxido de carbono dissolvido e produz oxigênio, causando uma mudança no equilíbrio carbonato-bicarbonato-dióxido de carbono e com isso um aumento no valor de pH”.

Observa-se pela Tabela 17 e Figura 25, que tanto para o período de chuva como para o de seca, ocorreram lançamentos de efluente fora da legislação, março 9,56 e novembro 10,13, pois, segundo Nuvolari (2003), o Decreto 8468/76, determina o padrão de emissão de 5 a 9, indicando assim, que o período chuvoso apesar de contribuir com diluições, provavelmente não foi eficaz ou suficiente ao ponto de reduzir o pH abaixo de 9, entretanto pode ter contribuído.

Os valores de pH fora da faixa recomendada pela legislação, podem também contribuir com possível contaminação do efluente pela extração de metais (ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio), disponibilizados pelo meio por onde percorre, por exemplo, os encanamentos e grades de ferro (CETESB, 2003).

Tabela 17. Valores médios mensais do potencial hidrogeniônico (pH)

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	9,56
Abril	8,45
Mai	7,35
Junho	7,21
Julho	7,26
Agosto	8,92
Setembro	8,77
Outubro	8,62
Novembro	10,13

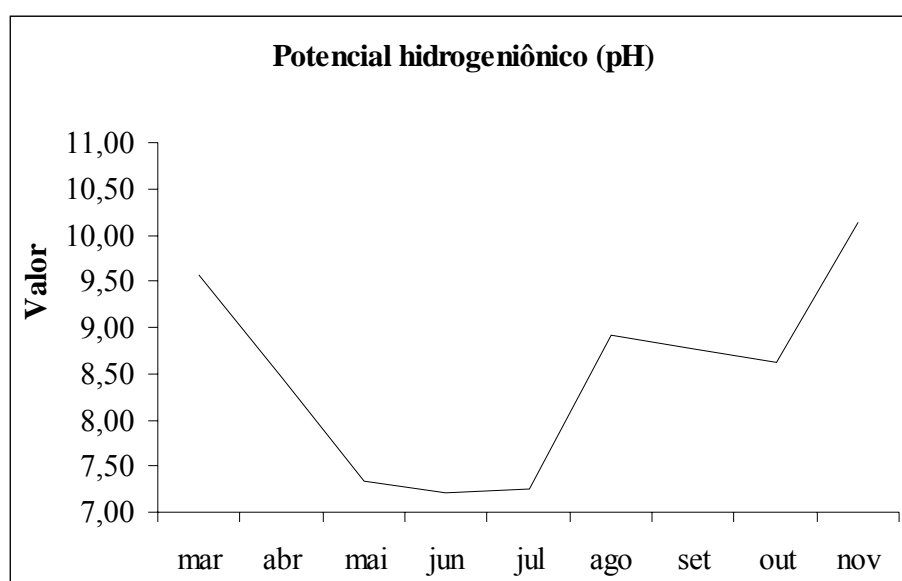


Figura 25. Valores mensais médios do potencial hidrogeniônico.

Ao longo do estudo, médias mensais de pH obtidas, não apresentaram pH ácido, contribuindo na manutenção da vida aquática, pois, Saunders III & Lewis Jr. (1988) apud Silva (1999), informam que “os danos aos organismos começam quando o pH está abaixo de 6,0, pois o valor inferior a 5,0 provoca o desaparecimento de vida aquática normal”.

Braile & Cavalcanti (1993); Camargo et al (1995) enfatizam a importância de métodos analíticos simples, por exemplo, pH na determinação de variáveis que mostrem rapidamente os impactos sofridos pelos ecossistemas, decorrentes da poluição por esgotos orgânicos.

Comparações de pH com outros despejos, segundo Braile & Cavalcanti (1993), observou 6,7 (despejos de um curtume); 10 (despejos de uma indústria de fio sintético); 6,5 a 7,5 (esgoto sanitário bruto) e 7,1 a 7,3 (afluente e efluente de uma lagoa aerada para tratamento de esgoto sanitário), indicando dessa forma, características de esgoto doméstico e industrial, ao efluente analisado.

6.1.5 Sólidos sedimentáveis (SS)

Analisando a variação das concentrações de sólidos sedimentáveis do efluente nos pontos de coleta, com repetições feitas em duas extremidades da lagoa, obteve-se valores de mínimo $0,02 \text{ mL.L}^{-1}$ em maio (período de seca); valor de máximo $0,08 \text{ mL.L}^{-1}$ em novembro (período de chuva); média no período de $0,04 \text{ mL.L}^{-1}$; mediana de $0,05 \text{ mL.L}^{-1}$; desvio padrão de $0,02 \text{ mL.L}^{-1}$ e com ($P > 0,05$).

Todos os resultados estiveram dentro dos padrões de lançamento. O Decreto 8468/76, padrão de emissão, determina até 1 mL.L^{-1} (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; NUVOLARI, 2003).

Segundo Braile & Cavalcante (1993) o principal agente que poderia formar banco de lodos em rios é o teor de sólido sedimentáveis, entretanto, observa-se pela Tabela 18, que a taxa de sólidos sedimentáveis apresentou durante o período de estudo, valores menores que $0,1 \text{ mL.L}^{-1}$. Também se observa que o período de chuva ou de seca, provavelmente não oferece interferência significativa.

Cetesb (2003), discorrendo sobre o controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, observa que algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, e de lagoas aeradas mecanicamente, bem como em processos anaeróbios, as concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos lodos dos reatores tem sido utilizadas para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica.

De acordo com Nuvolari (2003), os sólidos sedimentáveis que “vão para o fundo” e sólidos solúveis “permanecem na parte superior” nas lagoas quase que estritamente aeróbia, observa-se que essa lagoa têm como uma das características, pouca deposição de lodo no fundo. Os resultados obtidos evidenciam esta característica observada, conforme Tabela 18.

Tabela 18. Resultados médios mensais dos sólidos sedimentáveis em mL.L⁻¹

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	0,05
Abril	0,05
Maio	0,03
Junho	0,03
Julho	0,04
Agosto	0,06
Setembro	0,08
Outubro	0,05
Novembro	0,03

6.1.6 Óleos e graxas

Verifica-se nos valores obtidos de óleos e graxas, com repetições feitas em duas extremidades da lagoa, mínimo de 9,5 mg.L⁻¹ em março; máximo 76,0 mg.L⁻¹ em julho; média 37,83 mg.L⁻¹, mediana 36,5 mg.L⁻¹ e desvio padrão 21,31 mg.L⁻¹. Os valores das medidas descritivas, não apresentaram diferenças significativas ($P > 0,05$). Observa-se também que o período de chuva e seca provavelmente não interferiu significativamente.

Óleos e graxas de acordo com Cetesb (2003), compreendem ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais, etc. Analisando-se a provável origem no sistema estudado, gorduras, óleos, graxas, tanto de origem animal, vegetal e humana (porcentagem existente nas fezes), podem ser provenientes de cozinhas, restaurantes, sanitários e outras atividades de pesquisa do Câmpus.

Comparativamente aos resultados obtidos e a influência das atividades, observamos pela Tabela 19 e Figura 26, que no mês de julho (período de paralisação parcial), observou-se o maior valor (76 mg.L⁻¹), possivelmente por falta de agentes emulsificante, pois, segundo Nuvolari (2003), quebrando-se os agentes emulsificantes, as partículas de gorduras tornam-se livres novamente para se aglutinarem (envolvem os flocos biológicos, impedindo a entrada de oxigênio, causando a morte por asfixia). Concentrações acima de 20 mg.L⁻¹, podem causar a morte de microorganismos responsáveis pelo tratamento.

Tabela 19. Resultados médios mensais dos óleos e graxas em mg.L⁻¹

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	13,5
Abril	46,0
Mai	57,0
Junho	24,0
Julho	76,0
Agosto	36,5
Setembro	33,0
Outubro	39,5
Novembro	15,0

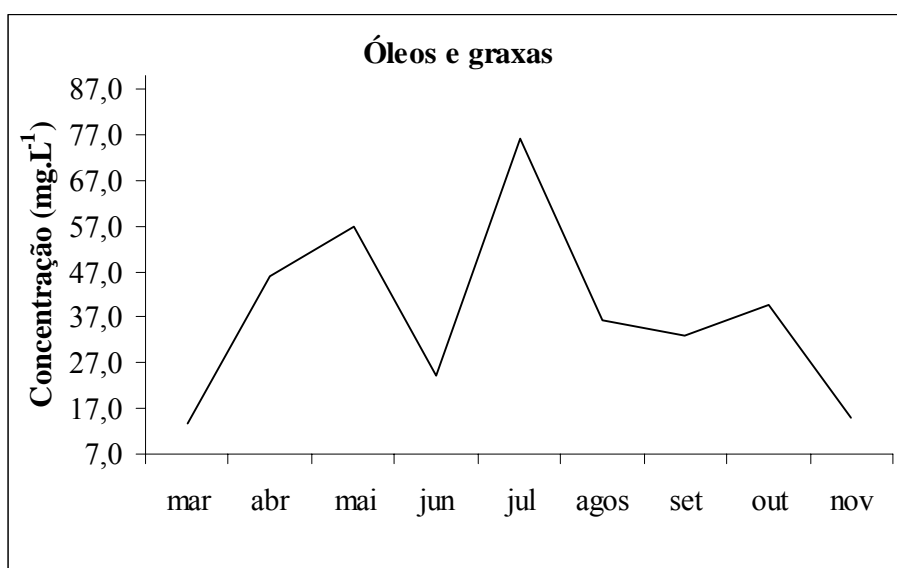


Figura 26. Valores médios mensais de óleos e graxas.

Os resultados obtidos estiveram todos dentro do limite de lançamento, estabelecido pela legislação, segundo Nuvolari (2003), referindo-se ao Decreto 8468/76, que é de 100 mg.L⁻¹.

Cetesb (2003), discorrendo sobre a presença de material graxo nos corpos d'água, recomenda que sejam virtualmente ausentes, informando que em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático, diminuindo a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

6.1.7 Turbidez

Os valores obtidos de turbidez, em unidade nefelométrica de turbidez (UNT), com repetições em duas extremidades da lagoa, indicaram não haver diferenças significativas ($P > 0,05$), com valor de mínimo de 17,45 em setembro (período de seca); valor de máximo de 113,15 em novembro (período de chuva); média de 43,97, mediana de 37,55 e desvio padrão de 30,56. Observa-se também, possível interferência dos períodos de chuva e seca.

Segundo Nuvolari (2003), a luz solar penetra em profundidade nas lagoas de estabilização até certo nível, que depende do grau de transparência, por esse motivo na parte mais profunda, não proliferam as algas. Na parte rasa, a produção de oxigênio (pelas algas), está diretamente relacionada com a turbidez, temperatura e o nível de insolação.

Oliveira (1987), afirma que a turbidez é uma característica decorrente de substâncias em suspensão (sólidos suspensos finamente divididos em estado coloidal e de organismos microscópicos).

Silva (1999), em estudo realizado ao longo da Bacia Hidrográfica do Alto do Rio Pardo, verificou que os valores de turbidez mensais mais elevados nos dois períodos estudados (ponto de coleta 06) foram: 59,80 UNT, para chuva e 39,40 UNT, para estiagem. Necchi et al (1996) apud Silva (1999), concluíram que a turbidez foi maior em período chuvoso.

Segundo Cetesb (2003), a turbidez ocorre devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e de detritos orgânicos, algas e bactérias, plâncton em geral. A erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez nas águas.

Analisando-se os valores obtidos no período, Tabela 20 e Figura 27, verificou-se que provavelmente as condições favoráveis presentes na lagoa no período de maior atividade e chuva, produziu um aumento da carga orgânica e partículas, conseqüentemente o aumento da turbidez. Observado que no período de seca, e em função da redução da carga orgânica, os valores diminuíram.

Tabela 20. Resultados da turbidez em UNT

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	64,3
Abril	48,3
Maio	24,3
Junho	19,4
Julho	49,1
Agosto	37,5
Setembro	18,4
Outubro	21,3
Novembro	113,2

Observação: O Decreto 8468/76, não fixa valor de lançamento. Fonte: (Nuvolari, 2003).

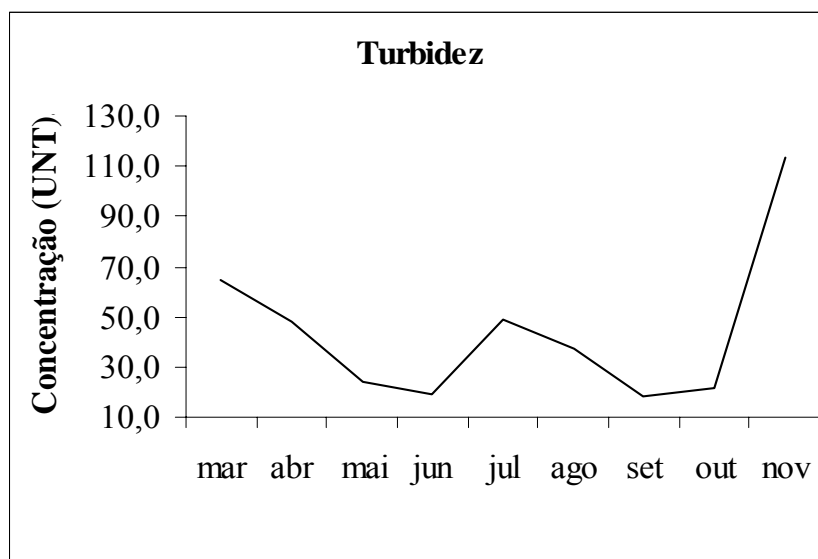


Figura 27. Valores mensais de turbidez.

6.1.8 Condutividade elétrica (CE)

Os valores obtidos da condutividade elétrica, com repetições em duas extremidades da lagoa, indicaram não haver diferenças significativas ($P > 0,05$), com valores de mínimo de $343,07 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, no mês de março (período de chuva); valores de máximo de $568,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, no mês de outubro (período de chuva); média de $440,42 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mediana de $470,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e desvio padrão de $77,85 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Nuvolari (2003) informa que a legislação não apresenta limites para a variável condutividade elétrica, porém com objetivo de confrontação com outros trabalhos (mesmo tratando-se de curso d'água), observa-se, comparativamente aos valores mensais obtidos da CE no efluente são altos ($568,0$ e $595,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), indicando alta concentração de eletrólitos, principalmente no período de junho a outubro, conforme Tabela 21.

Tabela 21. Resultados médios mensais da condutividade elétrica (CE) em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	343,08
Abril	353,23
Maio	353,38
Junho	475,40
Julho	461,70
Agosto	470,00
Setembro	483,90
Outubro	568,00
Novembro	595,65

Rios & Calijuri (1995) apud Silva (1999) em estudo na bacia hidrográfica do Ribeirão do Feijão, no centro-oeste do estado de São Paulo, informam que a variação da CE foi de 15,88 a 121,33 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, representa águas com alto teor de eletrólito.

Camargo et al (1995), apresentam os resultados obtidos da condutividade elétrica, nos estudos realizados nas estações de coleta nos anos de 1988 a 1990 (270, 240, 220 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente) em Rio Claro-SP. Os esgotos foram lançados diretamente no nos rios Ribeirão Claro e Córrego da Servidão (afluentes da margem esquerda do Rio Corumbataí), sem qualquer tratamento prévio, onde observou-se impactos ambientais nas estações de coleta de Santa Gertrudes e W.Luiz.

Provavelmente o aumento da condutividade elétrica, que segundo Cetesb (2003), aumenta em função da concentração iônica e temperatura, estão relacionados com as características do efluente do Câmpus (com alto teor de eletrólitos), indicando não haver interferência significativa relacionada ao período de chuva ou seco, conforme Figura 28.

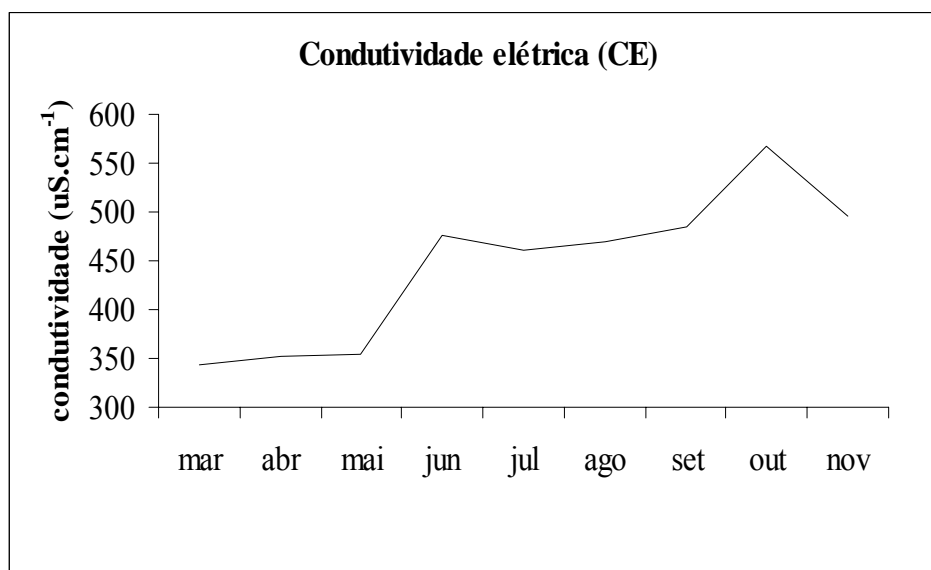


Figura 28. Valores médios mensais da condutividade elétrica do efluente.

6.1.9 Demanda química de oxigênio (DQO)

Obteve-se como resultados médios da demanda química de oxigênio, valor de mínimo 44,97 mg.L⁻¹ em junho, valor de máximo 215,67 mg.L⁻¹ em setembro, mediana, média e desvio padrão de 133,20; 135,65; 48,55 mg.L⁻¹, respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Segundo Cetesb (2003), a DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitário, e muito útil quando utilizada conjuntamente com a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) para se observar a biodegradabilidade de despejos, além de ter demonstrado ser um parâmetro eficiente no controle de sistemas de tratamentos anaeróbios de esgotos.

Nogueira (2003), em estudo realizado com esgoto sanitário em áreas alagadas, obteve resultados de DQO, mais elevados que os de DBO. Braile & Cavalcanti (1993), em discussão sobre DQO, informa que se a matéria orgânica não-biodegradável é causadora de poluição ou não, “só se pode saber, através do conhecimento do processo do qual ela é originária”, ou, outro estudo.

No período analisado, o valor de mínimo ocorreu no mês de junho e o de máximo no mês de setembro, período de seca, indicando não haver interferência significativa em função do período de chuva ou seca. Segundo Nuvolari (2003), a DQO visa medir o consumo de oxigênio que ocorre durante a oxidação química de compostos orgânicos presentes no efluente. Assim sendo, apresenta possível relacionamento com as características da matéria orgânica e o grau de atividades no Câmpus (período de férias ou de paralisação parcial), conforme Tabela 22 e Figura 29.

Tabela 22. Resultados médios da demanda química de oxigênio (DQO) em mg.L^{-1}

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	99,35
Abril	120,48
Maio	141,10
Junho	44,98
Julho	133,55
Agosto	125,70
Setembro	215,68
Outubro	164,25
Novembro	175,80

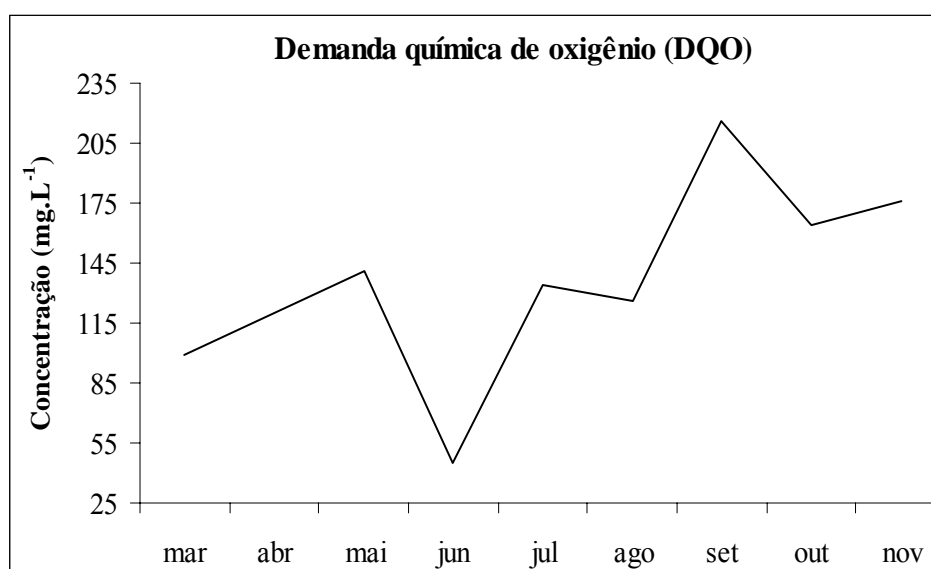


Figura 29. Valores médios mensais da demanda química de oxigênio.

Braile & Cavalcanti (1993), apresentam alguns valores de DQO obtidos: de despejos brutos 2.106 mg.L^{-1} e despejo tratado $299,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em uma fábrica de polímeros; 3.258 mg.L^{-1} afluente ao tratamento e 1.388 mg.L^{-1} efluente do tratamento em despejos de cervejaria; 17.811 mg.L^{-1} em despejo industrial de café solúvel (efluente da borra); 1.600 mg.L^{-1} em despejo de uma indústria de fios sintéticos; afluente e efluente de uma lagoa aerada para tratamento de esgoto sanitário, 378 e 212 mg.L^{-1} , respectivamente. A legislação não fixa valores baseados no teste da DQO, (NUVOLARI, 2003).

6.1.10 Carbono orgânico total (COT)

Verifica-se nos valores médios obtidos nas análises do carbono orgânico total, com repetições feitas em duas extremidades da lagoa, mínimo de $7,31 \text{ mg.L}^{-1}$ em julho (período de seca) e máximo de $18,9 \text{ mg.L}^{-1}$ em novembro, no período de chuva. Mediana, média e desvio padrão de 10,20; 11,65; $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta. Observa-se também que o período de chuva e seca provavelmente não interferiu significativamente.

O COT indica a presença de moléculas orgânicas complexas, tais como proteínas, hidratos de carbono, glicídios e outros, que são considerados instáveis mais possíveis de decomposição, em moléculas mais simples como: CO_2 , H_2O , NH_3 , (NUVOLARI, 2003).

Segundo Cetesb (2004), este parâmetro não está sujeito à legislação, mas é importante a avaliação durante um determinado período, para que seja possível obter-se uma correlação que poderá facilitar a detecção quando de possíveis alterações na qualidade da água com relação à presença desses compostos.

Analisando-se as amplitudes dos valores obtidos durante o período de estudo, verifica-se que a decomposição da matéria orgânica diminuiu consideravelmente em julho, possivelmente em função do período de férias, e aumentou a partir de outubro, período de atividades normais, conforme Tabela 23 e Figura 30.

Tabela 23. Resultados médios do carbono orgânico total (COT) em mg.L^{-1}

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	12,41
Abril	10,57
Maio	11,90
Junho	15,82
Julho	7,31
Agosto	7,80
Setembro	10,01
Outubro	10,20
Novembro	18,90

Observação: A legislação não fixa valores para lançamento do(COT). Fonte: (Nuvolari, 2003).

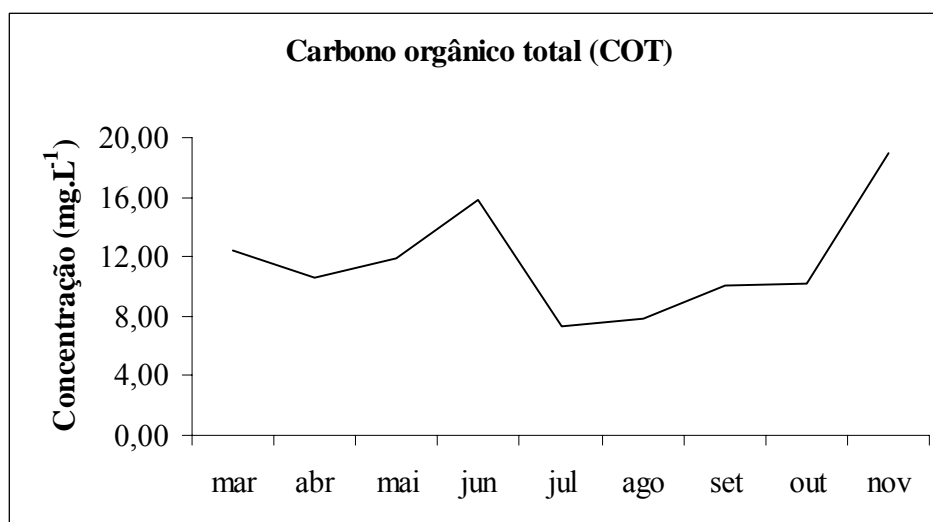


Figura 30. Valores médios mensais do carbono orgânico total.

6.1.11 Nitrogênio amoniacal (N-NH₄)

Os resultados médios do nitrogênio amoniacal, obtidos foram: valor de mínimo 0,15 mg.L⁻¹, em março (período de chuva), valor de máximo 0,19 mg.L⁻¹, em maio (período de seca) e novembro (período de chuva), mediana, média e desvio padrão de 0,17; 0,17; 0,01 mg.L⁻¹, respectivamente. Com (P > 0,05), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa. Observa-se também que o período de chuva e seca provavelmente não interferiu significativamente.

Os microorganismos, assim como as plantas, absorvem o nitrogênio na forma inorgânica; amoniacal (NH₄⁺) ou nitrato (NO₃⁻), ou ainda na forma orgânica; [(NH₄)₂CO], imobilizando-os na forma de nitrogênio orgânico no protoplasma de sua célula, diferentemente das plantas que imobilizam em suas proteínas na forma de radicais NH₂ (aminas). Alguns microorganismos utilizam na oxidação da matéria orgânica o oxigênio do nitrato (NO₃⁻), devolvendo o nitrogênio (N₂) a atmosfera (desnitrificação). Nitrogênio amoniacal é aquele que já sofreu decomposição pelos microorganismos heterotróficos (NUVOLARI, 2003).

Segundo Cetesb (2003), os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, de nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal, devido à hidrólise sofrida pela uréia na água, podendo ser encontrado nas águas nas formas reduzidas: nitrogênio orgânico e amoniacal; e nas formas oxidadas: nitrito e nitrato. No presente estudo, o efluente tratado, apresentou valores de nitrogênio amoniacal (forma reduzida), apresentando o comportamento da hidrólise, estável em função da limitada amplitude, conforme Tabela 24, demonstrando que a principal fonte orgânica, provavelmente produziu quantidade e qualidade de um modo geral, constante.

Tabela 24. Resultados médios do nitrogênio amoniacal (N-NH₄) em mg.L⁻¹

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	0,154
Abril	0,165
Mai	0,190
Junho	0,168
Julho	0,176
Agosto	0,174
Setembro	0,183
Outubro	0,173
Novembro	0,190

Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos, tidos como macronutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células vivas, assim, os valores obtidos, também favoreceram ao equilíbrio e sustentabilidade do processo de tratamento (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Camargo et al (1995), apresentam os resultados obtidos nas análises de nitrogênio amoniacal, nos estudos realizados nas estações de coleta nos anos de 1988 a 1990 (0,593; 2,045 e 0,219 mg.L⁻¹) respectivamente, em Rio Claro-SP, onde os esgotos foram lançados diretamente nos rios Ribeirão Claro e Córrego da Servidão, sem qualquer tratamento prévio, onde se observou intensos impactos ambientais. Cetesb (2003) discorre sobre alguns efluentes industriais que concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas, como algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, de conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes.

De acordo com a Tabela 24 e Figura 31, analisando-se o (N-NH₄), verifica-se baixos valores obtidos, comparativamente a outros estudos. O padrão de emissão (Decreto 8468/76) é de 5,0 mg.L⁻¹, de amônia total na faixa de pH de 5 a 9. Os baixos valores, também podem indicar, a eficiência dos microorganismos na decomposição em moléculas mais simples como: CO₂, H₂O, NH₃, a partir das moléculas orgânicas complexas (proteínas, hidratos de carbono, glicídios e outros), consideradas instáveis (NUVOLARI, 2003).

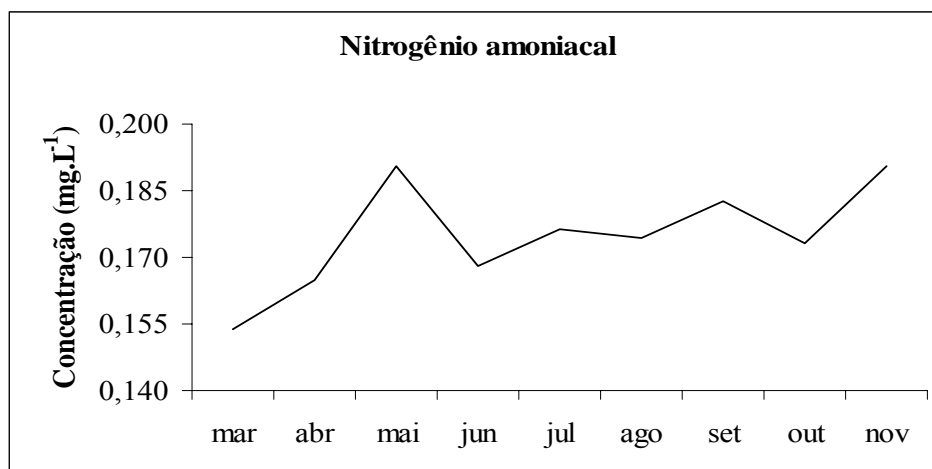


Figura 31. Média dos valores mensais do nitrogênio amoniacal.

6.1.12 Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO)

Os resultados médios obtidos da demanda bioquímica de oxigênio foram: valor de mínimo 35,50 mg.L⁻¹, valor de máximo 70,00 mg.L⁻¹, mediana, média e desvio padrão de 49,08; 49,05; 13,71 mg.L⁻¹, respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

A DBO observada nos resultados obtidos, conforme Tabela 25, e Figura 32, apresentam a quantidade de oxigênio que foi necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável (NUVOLARI, 2003).

Tabela 25. Resultados médios mensais da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em mg.L⁻¹

<i>Mês</i>	<i>Média</i>
Março	49,08
Abril	51,49
Maio	36,01
Junho	33,75
Julho	57,09
Agosto	41,00
Setembro	70,00
Outubro	67,50
Novembro	35,50

De acordo com Cetesb (2003), as variações ocorridas no período, provavelmente resultaram da capacidade oxidativa, e a quantidade produzida pela fonte estritamente biodegradável, sem levar em consideração alguns efeitos tóxicos ou inibidor.

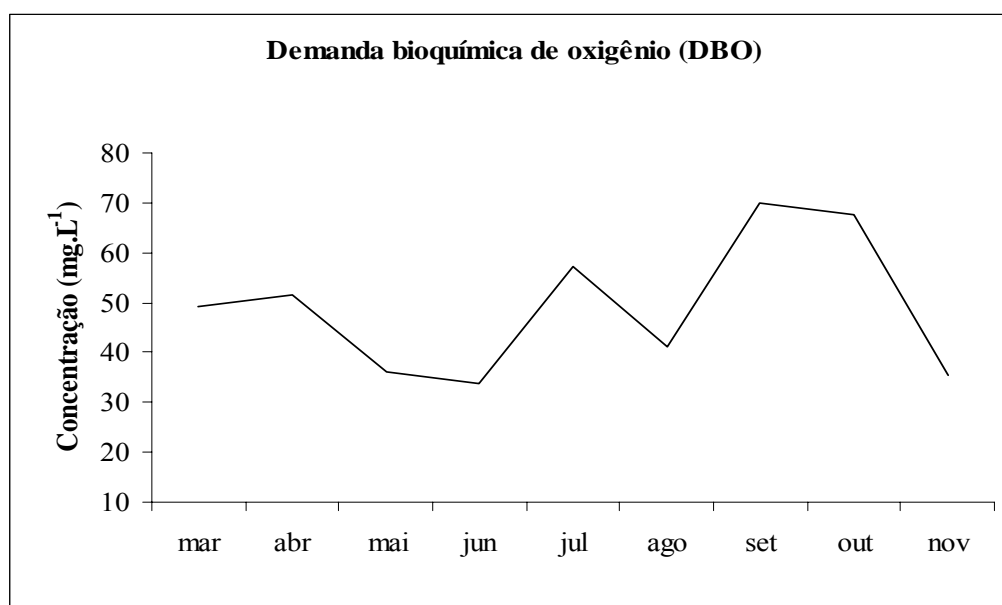


Figura 32. Média dos valores mensais da demanda bioquímica de oxigênio.

A influência do período de chuva e seco sobre os resultados obtidos da DBO, não são significativos, pois se observa que no mês de junho (período de seca), foi obtido o valor de mínimo e logo em seguida, no mês de julho e setembro, um aumento relevante da DBO, também no período de seca.

Segundo Cetesb (2003); Nuvolari (2003), na legislação do Estado de São Paulo, o Decreto Estadual n.º 8468/76, a DBO_{5,20} de cinco dias é padrão de emissão de esgotos diretamente nos corpos d'água, sendo exigidos uma DBO_{5,20} máxima de 60 mg.L⁻¹. Observa-se que durante o período de estudo, os valores da DBO, permaneceram dentro da faixa determinada pela legislação, com exceção dos meses de setembro (70,00) e outubro (67,50 mg.L⁻¹), nos quais estiveram fora.

Alguns exemplos de contribuições de DBO em efluentes, apresentadas por Braile & Cavalcanti (1993); Cetesb (2003), em mg.L^{-1} , são: esgoto sanitário, faixa de 110-400 e valor típico de 220; efluente de celulose branqueada, valor típico 300; têxtil, faixa de 250-600; laticínio, faixa de 1.000-1.500; e valores típicos de abatedouro bovino, 1.125; curtume (ao cromo), 2.500; cervejaria, 1.718; refrigerante, 1.188; açúcar e álcool, 25.000.

6.1.13 Relação entre DQO e DBO

Segundo Cetesb (2003), é comum aplicarem-se tratamentos biológicos para efluentes com relações DQO e DBO de 3/1, por exemplo. Informa também que “valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez que a fração biodegradável torna-se pequena, tendo-se ainda o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável”.

Von Sperling (1996a) apud Nuvolari (2003) esclarecem que em casos de efluente tratados biologicamente, a relação entre DQO e a DBO pode chegar a 5. Observa-se pela Figura 33, que as relações mensais obtidas estiveram dentro da faixa.

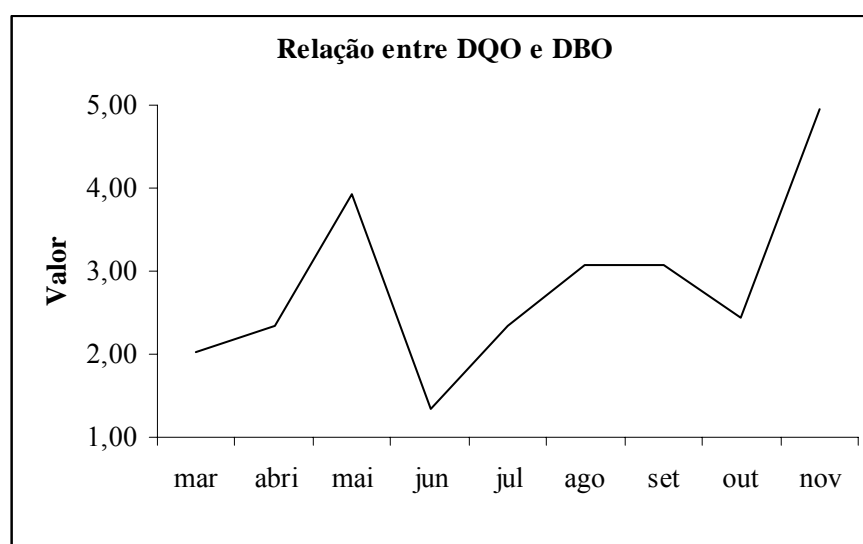


Figura 33. Relação média mensal entre DQO e DBO.

De acordo com Braile & Cavalcante (1993) a DQO é em geral de valor mais alto do que a DBO, em virtude da maior facilidade com que o número de compostos podem ser oxidado por via química do que por via biológica. Sugere uma relação menor que dois, para efluente biodegradável, e maior para não biodegradável.

Considerando-se que o valor obtido no mês de junho (1,33) conforme Tabela 26, é menor que 2, portanto, tem-se uma alta possibilidade de que o efluente seja de característica biodegradável, já no mês de novembro (4,95), indica a presença de grande quantidade de matéria orgânica não atacável biologicamente.

Tabela 26. Valores médios mensais da relação DQO/DBO

Mês	DQO/DBO
Março	2,02
Abril	2,34
Maio	3,92
Junho	1,33
Julho	2,34
Agosto	3,07
Setembro	3,08
Outubro	2,43
Novembro	4,95

Considerando-se todo o período analisado, as variações das relações entre DQO e a DBO, podem estar em função da biodegradabilidade da matéria orgânica lançada pelo Câmpus, e esta por sua vez provavelmente exposta os fatores tais como: períodos de maior ou menor atividade, como por exemplo, períodos de férias, detergentes e efeitos tóxicos. Vale destacar que as relações obtidas no período estudado, refletiram também a capacidade oxidativa da lagoa.

6.2 Teores de metais no efluente e resíduo

Rocha & Hirche (1994) esclarecem que o registro de um perfil quantitativo sazonal de metais totais é importante para detectar problemas imediatos; caracterizar possíveis variações no período de chuva e de seca; utilizar como banco de dados para prever e ajudar a equacionar eventuais problemas de desequilíbrio.

Analisando-se, os resultados obtidos sob o enfoque da influência do período de chuva e seca, e a influência do nível de atividade, verifica-se que os dados mensais, foram constantes, conforme Tabelas 27 e 28, indicando assim, a não influência dos períodos em função de diluições ou concentrações, também não se observa variações devido os meses de maior ou menor de atividade do Câmpus.

Tabela 27. Resultados das concentrações de metais no efluente, e médias parciais considerando-se o período chuvoso e seco, em $\mu\text{g.L}^{-1}$

Teor de metal do efluente referente ao período chuvoso em $\mu\text{g.L}^{-1}$							
Mês	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Março	0,01	23,66	6,50	104,30	19,00	147,90	5,90
Abril	0,01	30,12	6,70	453,00	19,00	137,00	16,80
Outubro	0,01	12,88	0	240,80	16,62	158,70	125,20
Novembro	0,01	19,34	0	188,80	14,24	155,10	23,20
Média do período	0,01	21,50	3,30	246,72	17,21	149,67	42,77
Teor de metal do efluente referente ao período seco em $\mu\text{g.L}^{-1}$							
Maio	0,01	30,12	7,80	1.267,00	16,62	108,00	21,50
Junho	0,01	27,97	6,20	138,50	21,38	144,20	22,00
Julho	0,01	27,97	9,30	156,30	18,98	155,10	28,60
Agosto	0,01	27,97	7,00	125,60	11,86	166,00	19,20
Setembro	0,01	15,04	0	119,40	21,38	137,00	18,60
Média do período	0,01	25,81	6,06	361,36	18,04	142,06	21,98
CONAMA 20/86	200	NF	1000	15.000	2.000	500	5.000

Observações: CONAMA 20/86 (padrões de lançamento); NF (valor não fixado). Fonte: (Nuvolari, 2003).

Tabela 28. Resultados das concentrações de metais no resíduo, e médias parciais considerando-se o período chuvoso e seco, em $\mu\text{g.L}^{-1}$

Teor de metal no resíduo referente ao período chuvoso em $\mu\text{g.L}^{-1}$							
Mês	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Março	0	0,03	0	0,40	0,01	0,40	0
Abril	0	0,03	0	0,70	0,03	0,40	0,10
Outubro	0	0,02	0	0,60	0,02	0,20	0,10
Novembro	0	0,01	0	1,30	0,03	0,30	0
Média do período	0	0,03	0	0,75	0,02	0,33	0,05
Teor de metal no resíduo referente ao período seco em $\mu\text{g.L}^{-1}$							
Mês	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Maio	0	0,04	0	0,40	0,02	0,40	0
Junho	0	0,02	0	0,50	0,02	0,40	0
Julho	0	0,02	0	0,90	0,04	0,40	0
Agosto	0	0,03	0	0,70	0,02	0,40	0
Setembro	0	0,02	0	0,80	0,02	0,30	0
Média do período	0	0,03	0	0,66	0,02	0,38	0

6.2.1 Cádmio

Os resultados médios obtidos dos teores de cádmio (Cd) no efluente foram: valor de mínimo $0,004 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $0,008 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de $0,006$; $0,01$; $0,001 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa. Os valores obtidos no resíduo estiveram abaixo do limite de detecção.

Cetesb (2003) informa que o cádmio ocorre na forma inorgânica, pois seus compostos orgânicos são instáveis, se apresenta nas águas naturais devido às descargas de efluentes industriais (galvanoplastias, produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessório fotográfico e inseticida), devido também a queima de combustíveis fósseis (fonte de cádmio para o ambiente), relata ainda que no Japão, um aumento de concentração de cádmio de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ provocado por uma mina de zinco, causaram a doença conhecida como "Doença de Itai-Itai".

De acordo com Rocha & Hirche (1994), as águas de subsolo podem conter altos valores de cádmio devido a contaminação via aterros sanitários, alguns elementos como batata ($\pm 0,047 \text{ mg.kg}^{-1}$), rins de porco ($\pm 0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$), ou cogumelos, também são potenciais fontes. Apresenta resultados obtidos na determinação de cádmio em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, onde estiveram abaixo dos limites aceitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que determina $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (água potável destinada ao consumo humano).

Braile & Cavalcanti (1993), informam que em dois poços poluídos, por efluente, na área de Long Island, New York, foram encontrados taxas de 600 e $340 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Nuvolari (2003) informa que o padrão de lançamento para o cádmio, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de $200 \mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido $0,008 \mu\text{g.L}^{-1}$, parâmetro legal, e alguns resultados de outros autores, mesmo que tratando-se de água potável, indica boa qualidade do efluente com relação a contaminação por cádmio.

6.2.2 Cobalto

Os resultados médios obtidos dos teores de cobalto (Co) para o efluente foram: valor de mínimo $13,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $30,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 28,0; 23,9; $7,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Para o resíduo foram: valor de mínimo $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 0,02; 0,02; $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Ambos com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Segundo Rocha & Hirche (1994), o cobalto ocorre quase sempre combinado com arsênio, e é componente da vitamina B12, com molibidênio é significativo para as enzimas. Não detectou a presença de cobalto nas determinações feitas em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, e a Organização Mundial de Saúde (OMS), não fixa valores.

Nuvolari (2003) informa que não é fixado o padrão de lançamento para o cobalto, segundo a Resolução CONAMA 20/86. O valor máximo obtido $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ de contaminação de cádmio no efluente, e de $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ no resíduo, consistem assim, num parâmetro referencial, principalmente por se tratar de efluente hospitalar e de atividades em pesquisa.

A influência do período de chuva e seca, conforme Tabela 27 e 28, tanto para o efluente como para o resíduo, de um modo geral, não se verifica diferenças significativas entre os dois períodos, apresenta também, oscilações de teores não relevantes, para os meses de maior ou menor atividade.

6.2.3 Cobre

Os resultados médios obtidos dos teores de cobre (Cu) para o efluente, foram: valor de mínimo $0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $9,3 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 6,0; 4,8; $4,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa. Os valores obtidos no resíduo estiveram abaixo do limite de detecção.

Segundo Rocha & Hirche (1994), o cobre pode contaminar a água, devido à lixiviação de fertilizantes, agrotóxicos industriais ou pela corrosão de encanamentos, informando ainda que resultados obtidos na determinação de cobre em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, estiveram abaixo dos limites aceitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que determina $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ (água potável destinada ao consumo humano).

Cetesb (2003), informa que o cobre ocorre geralmente nas águas, naturalmente, em concentrações inferiores a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Relata que em pesquisas efetuadas, é necessária uma concentração de 20mg.L^{-1} de cobre ou um teor total de 100mg.L^{-1} por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado, que o trigo contém concentrações variáveis de 190 a 800mg.kg^{-1} de cobre, a aveia 40 a 200mg.kg^{-1} , a lentilha 110 a 150mg.kg^{-1} , a ervilha de 13 a 110mg.kg^{-1} , e as ostras podem conter até 2000mg.kg^{-1} de cobre.

Ainda segundo Cetesb (2003), discorrendo sobre as fontes de cobre para o meio ambiente incluem: corrosão de tubulações de latão, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais (mineração, fundição e refinação).

Nuvolari (2003) informa que o padrão de lançamento para o cobre, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de $1.000 \mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido ($9,3 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o parâmetro legal, indica boa qualidade do efluente com relação à contaminação por cobre.

Analisando-se, os resultados obtidos, de acordo com a Tabela 27, tanto para o período de chuva, como para o de seca, ocorrem alguns valores abaixo do limite de detecção. O período de chuva apresentou valores menores do que no de seca, possivelmente em função de diluições. Não apresenta um quadro que relacione a influência dos meses de maior ou menor atividade do Câmpus.

6.2.4 Ferro

Os resultados médios obtidos dos teores de ferro (Fe) para o efluente foram: valor de mínimo $104,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $1.267,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de $156,0$; $311,0$; $375,0 \text{mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Para o resíduo foram: valor de mínimo $0,40 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $1,30 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de $0,70$; $0,70$; $0,28 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Ambos com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Cetesb (2003) relata que o ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água, produzindo o carbonato ferroso, solúvel, onde frequentemente é encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro. Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das

margens. Também outra contribuição poderá ser atribuída à efluentes de industriais metalúrgicas pela remoção da camada oxidada (ferrugem) de peças.

Segundo Rocha & Hirche (1994) o ferro pode ocorrer em águas, devido a dissoluções de rocha e ou lixiviação, e também por oxidação de tubulações, informando ainda que, não se conhece ação tóxica nos seres humanos e que são empregados diariamente de 5 a 10 mg de ferro na síntese de hemoglobina e glóbulos vermelhos. Resultados de determinação de ferro em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, em diversos pontos, nos meses de julho a outubro de 1993, foram desde 3 a 3659 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Nuvolari (2003) informa que o padrão de lançamento para o ferro, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de 15.000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido (1.267 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e o parâmetro legal, indica boa qualidade do efluente com relação a contaminação por ferro.

O teor de ferro no efluente em maio (1.267,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), foi relativamente alto em função dos outros meses, já para o resíduo, ocorreu no mês de novembro (1,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$), segundo Braile & Cavalcante (1993); Cetesb (2003), pode ser devido a desgastes nos tubos e grades que constituem a rede. De um modo geral, as concentrações de ferro no efluente, foram menores no período chuvoso do que no seco, possivelmente em função das diluições provocadas pelas chuvas, conforme Tabela 27. Já para o resíduo, ocorreu o contrário, porém, com teores menores conforme observado na Tabela 28, indicando a não interferência dos períodos.

6.2.5 Níquel

Os resultados médios obtidos dos teores de níquel (Ni) no efluente foram: valor de mínimo 12,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo 21,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 19,0; 17,0; 3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Para o resíduo foram: valor de mínimo 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mediana e média de 0,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e desvio padrão de 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Ambos com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Segundo Rocha & Hirche (1994), os altos teores de níquel, podem indicar contaminação por esgoto industrial. Os autores apresentam resultados obtidos na determinação do níquel em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, informando que estiveram abaixo dos limites aceitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que determina $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (água potável destinada ao consumo humano).

De acordo com Cetesb (2003) efluentes industriais de galvanoplastia, processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição e, como fontes secundárias, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados, concorrem para contaminação. Estudos recentes demonstram que é carcinogênico, apesar de não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel. Informa ainda que, “concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, embora concentrações de mais de $11,0 \text{ mg.L}^{-1}$ possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração”, e a maior contribuição para o meio ambiente, pela atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis.

Nuvolari (2003) informa que o padrão de lançamento para o níquel, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de $2.000 \mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido ($21,4 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o parâmetro legal, indica boa qualidade do efluente com relação a contaminação por níquel.

A comparação dos teores de zinco no efluente e resíduo, entre o período de chuva e seco, em média, pode-se destacar que não houve interferência dos períodos, e não se verifica discrepâncias de valores devido aos meses de maior ou menor atividade do Câmpus, conforme Tabelas 27 e 28.

6.2.6 Chumbo

Os resultados médios obtidos dos teores de chumbo (Pb) no efluente foram: valor de mínimo $108,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $166,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 137,0; 145,0; $17,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. O efluente apresentou ($P < 0,05$), indicando haver diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizado com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Durante o período analisado, o ponto de coleta P2, demonstrou valores maiores que no ponto P1 no efluente, possivelmente em consequência do ponto P2 ficar próximo a área da cortina vegetal, onde a acumulação de resíduos como folha, galhos, foram observados; outra hipótese para o significado, é que o ponto de coleta P2 fica próximo ao canto da lagoa, onde se observa menor velocidade do fluxo em direção à grade, favorecendo assim, possíveis concentrações localizadas.

Para o resíduo foram obtidos: valor de mínimo $0,20 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $0,40 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 0,40; 0,35; $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente. Com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Segundo Rocha & Hirche (1994), a presença de chumbo na água dificilmente é de origem geológica, mas sim devido à corrosão de velhas tubulações, e que o chumbo encontrado nas determinações feitas em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, estiveram abaixo dos limites aceitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que determina $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ (água potável destinada ao consumo humano).

Braile & Cavalcanti (1993), considera que em condições naturais, apenas traços de chumbo são encontrados, entretanto, nas regiões ricas em galena, podem encerrar de 400 a $800 \mu\text{g.L}^{-1}$, discorrendo que em geral, sua origem na água vem da poluição por efluentes de industriais ou minas ou, ainda, como resultado da ação corrosiva sobre canalizações de chumbo.

Segundo Cetesb (2003) o chumbo está presente na água devido às descargas de efluentes industriais como por exemplo os efluentes das indústrias de

acumuladores (baterias), uso indevido de tintas, tubulações, acessórios a base de chumbo (materiais de construção) e também em eletrodeposição e metalurgia.

Nuvolari (2003) informa que o padrão de lançamento para o chumbo, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido $166 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o parâmetro legal, indica boa qualidade do efluente com relação à contaminação por chumbo

Não se observa no efluente e resíduo, diferenças significativas em relação aos teores de chumbo analisados comparativamente ao período de chuva e seco, observa-se apenas que no efluente, em maio ocorreu o menor valor, comparativamente aos outros meses, indicando de um modo geral valores estáveis, conforme Tabelas 27 e 28.

6.2.7 Zinco

Os resultados médios obtidos dos teores de zinco (Zn) no efluente foram: valor de mínimo $6,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor de máximo $125,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, mediana, média e desvio padrão de 21,0; 31,2; $36,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

O resíduo por sua vez, apresentou apenas dois valores de $0,10 \mu\text{g.L}^{-1}$, e os demais, abaixo do limite de detecção, conforme Tabela 28.

Ambos com ($P > 0,05$), não há diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Cetesb (2003) relata que o zinco é utilizado em galvanoplastias na forma metálica e de sais tais como cloreto, sulfato, cianeto, etc., utilizado também na indústria, destaca a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço, e efluentes domésticos. Relata ainda que a presença de zinco é comum nas águas naturais (faixa de $<0,001$ a $0,10 \text{mg.L}^{-1}$), excedendo em um levantamento efetuado nos EUA a 20mg.L^{-1} em 95 dos 135 mananciais pesquisados, e populações consumindo águas com 11 a 27mg.L^{-1} não tiveram constatada qualquer anormalidade prejudicial à saúde.

Segundo Rocha & Hirche (1994), o zinco ocorre na natureza principalmente sob a forma de sulfeto, devido seu elevado potencial de oxidação,

informando ainda informando ainda que resultados obtidos na determinação de zinco em amostras coletadas nas represas de captação superficial de Anhumas e Cruzes na cidade de Araraquara – SP, estiveram abaixo dos limites aceitos pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que determina $5000 \mu\text{g.L}^{-1}$ (água potável destinada ao consumo humano).

Nuvolari (2003), informa que o padrão de lançamento para o zinco, segundo a Resolução CONAMA 20/86 é de $5.000 \mu\text{g.L}^{-1}$. A comparação entre o valor máximo obtido ($125 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o parâmetro legal, indica boa qualidade do efluente com relação à contaminação por zinco.

A comparação dos teores de zinco no efluente entre o período de chuva e seco, em média, pode-se destacar que, diferentemente de alguns metais analisados, observa-se valor significativamente maior no período de chuva do que no de seca, possivelmente em função dos teores existente no próprio efluente e não em função do período de chuva, cuja causa, parece estar relacionada com maior ou menor atividade do Câmpus, conforme Tabela 27.

6.3 Poder calorífico superior (PCS) no resíduo

Verifica-se que a diferença entre média no período estudado do poder calorífico superior (PCS) considerando as correções (fio e ácido) do resíduo seco (desumificado) e do resíduo úmido, apresenta um PCS médio de $15.808,26 \text{ kJ.kg}^{-1}$, 23,2 % maior que o úmido de $12.829,26 \text{ kJ.kg}^{-1}$, representando um aumento no potencial energético de 2.979 kJ.kg^{-1} .

Queiroz & Filho (2002), obtiveram resultados do PCS com carvão vegetal mais 5% de amido (secagem ao ar) de $26.103 \text{ kJ.kg}^{-1}$, já seco à 105°C , obtiveram $28.243 \text{ kJ.kg}^{-1}$, representando um aumento de 8,2%, o que equivale a 2.140 kJ.kg^{-1} . Comparativamente com os resultados obtidos no carvão e os resultados obtidos no resíduo, observa-se que são, no mínimo, semelhantes em relação ao ganho energético.

Analisando-se a influência do período de chuva e de seca, com os valores mensais obtidos do PCS no resíduo, conforme Tabela 29, observa-se que o período de seca, possui valores semelhantes ao período de chuva, indicando assim, a não influencia dos

períodos, já na hipótese da influência dos meses de maiores ou menores atividades no Câmpus, também não se observam.

Tabela 29. Média mensal do poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco e úmido

Mês	PCS do resíduo em kJ.kg^{-1}	
	úmido	seco
Março	9.353,13	14.487,42
Abril	8.903,82	14.243,62
Maió	11.862,67	14.629,98
Junho	13.041,08	14.504,27
Julho	15.132,80	15.420,14
Agosto	17.929,12	18.352,80
Setembro	13.656,87	15.146,78
Outubro	14.189,54	19.267,27
Novembro	11.394,32	16.221,73
Média	12.829,26	15.808,26

Em estudo de campo, na Usina Santa Lídia, no município de Ribeirão Preto–SP, safra 89/90, Ripoli et al (1990 b) apud Tanaka & Porfírio (2002), obtiveram em determinações feitas no palhiço de cana-de-açúcar, um PCS médio de $17.988,08 \text{ kJ.kg}^{-1}$ nos ponteiros; $18.388,76 \text{ kJ.kg}^{-1}$ em folhas verdes e $17.927,84 \text{ kJ.kg}^{-1}$ nas palhas, informando as respectivas umidades médias que foram de: 76,88; 65,73 e 7,63%.

Zulaf et al (1985) apud Tanaka & Porfírio (2002), em estudo do potencial energético da palha dos canaviais brasileiros, enfocando algumas regiões paulistas, obtiveram valores do PCS para Bauru; Piracicaba, Araraquara, Ribeirão Preto e Campinas de 18.062; 16.656; 17.501; 17.145; $17.154 \text{ kJ.kg}^{-1}$, respectivamente.

6.4 Poder calorífico inferior (PCI) no resíduo

Os valores médios obtidos do poder calorífico inferior (PCI) para o resíduo úmido e seco foram respectivamente: valor de mínimo 6.643,15 e 11.983,18 kJ.kg^{-1} , valor de máximo 15.668,38 e 17.006,83 kJ.kg^{-1} , mediana, média e desvio padrão de 10.780,39 e 12.886,34; 10.568,53 e 13.547,78; 2.948,22 e 1.838,22 kJ.kg^{-1} . Com ($P < 0,05$), indicando haver diferenças significativas entre os pontos de coleta, realizados com repetições nas duas extremidades da lagoa.

Durante o período analisado, o ponto de coleta R2, demonstrou valores maiores que no ponto R1, possivelmente em consequência do ponto R2 ficar próximo a área da cortina vegetal, onde a acumulação de resíduos como folhas, galhos, rota de pássaros, pode ter contribuído para as diferenças detectadas pelo tratamento estatístico.

A Tabela 30 apresenta os valores médios mensais obtidos do PCI no resíduo úmido e seco, onde para efeito de comparações, se utilizou a média do período estudado, isto é; 10.568,53 kJ.kg^{-1} para o resíduo úmido e 13.547,78 kJ.kg^{-1} para o resíduo desumificado (seco), representando um aumento de 28,1% no potencial energético.

Tabela 30. Poder calorífico inferior (PCI) médio mensal do resíduo seco e úmido

<i>Mês</i>	<i>PCI em kJ.kg^{-1}</i>	
	úmido	seco
Março	7.092,47	12.226,98
Abril	6.643,15	11.983,18
Maio	9.601,95	12.369,54
Junho	10.780,39	12.243,83
Julho	12.872,00	13.159,70
Agosto	15.668,38	16.092,36
Setembro	11.396,22	12.886,34
Outubro	11.928,63	17.006,83
Novembro	9.133,57	13.961,29
Média	10.568,53	13.547,78

Zulaf et al (1985), Ripoli et al (1990 b) apud Tanaka & Porfírio (2002) em estudo realizado com palhiço da cana de açúcar, em alguns municípios do estado de São Paulo, obtiveram resultados médios do PCI de 17.303 kJ.kg^{-1} .

Segundo Colen (2003), discorrendo sobre o (PCI), informa que o caldo de cana como fonte de obtenção de álcool, alimento e biogás, podem ser enquadrado como fonte primária de energia (providos pela natureza de forma direta). O etanol anidro e hidratado, classificado como energia secundária. Informa ainda, de acordo com Brasil (2002), os valores do poder calorífico inferior da gasolina, óleo diesel e óleo combustível, conforme Tabela 31.

De acordo com Dedini (s.d.), Avelar (2001) apud Collen (2003), o poder calorífico inferior do biogás possui composição de 70% a 74,28% de metano, conforme Tabela 31.

Segundo Queiroz & Filho (2002), apresenta o valor do poder calorífico inferior do carvão vegetal, inferindo sobre a importância desse insumo na indústria siderúrgica, cerca de 40% do ferro produzido no país, utiliza o carvão vegetal para alimentação dos fornos, também conforme Tabela 31.

Tabela 31. Poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e de alguns combustíveis

<i>Combustível</i>	<i>kJ.kg⁻¹</i>	<i>kcal.kg⁻¹</i>
Resíduo úmido (kg)	10.568,53	2.525
Resíduo seco (kg)	13.547,78	3.236
Caldo de cana	2.511,60	600
Biogás (m ⁻³)	25.034,60	5.980
Eletricidade (kWh)	3.599,96	860
Gasolina (L)	38.465,36	9189
Etanol hidratado (L)	23.853,29	5.698
Etanol anidro (L)	25.302,80	6.045
Óleo diesel (L)	36.912,99	8.818
GLP (kg)	47.301,18	11.300
Lenha (umidade de 25%) (kg)	12.976,60	3.100
Eucalipto (kg)	13.813,80	3.300
Carvão vegetal	28.464,80	6.800

Fonte: Adaptado de Queiroz & Filho (2002); Tanaka & Porfirio (2002); Dedini (s.d.), Avelar (2001), Brasil (2002) apud Collen (2003).

Projetando-se uma estimativa do potencial disponível do resíduo, comparativamente a outros combustíveis, observa-se pelas Tabelas 32 e 33, a equivalência correspondente ao resíduo úmido e seco.

Tabela 32. Comparação entre o poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e alguns combustíveis

<i>Combustível</i>	<i>kJ.kg⁻¹</i>	<i>kcal.kg⁻¹</i>	<i>Equivalência</i>	
			Úmido	Seco
Resíduo úmido (kg)	10.568,53	2.525	1,00	
Resíduo seco (kg)	13.547,78	3.236		1,00
Lenha (umidade de 25%) (kg)	12.976,60	3.100	0,81	1,04
Etanol hidratado (L)	23.853,29	5.698	0,44	0,57
Biogás (m ³)	25.034,60	5.980	0,42	0,54
Etanol anidro (L)	25.302,80	6.045	0,42	0,54
Carvão vegetal (kg)	28.464,80	6.800	0,37	0,48
Gasolina (L)	38.465,36	9189	0,27	0,35
GLP (kg)	47.301,18	11.300	0,22	0,29

Fonte: Adaptado de Queiroz & Filho (2002); Tanaka & Porfirio (2002); Dedini (s.d.), Avelar (2001), Brasil (2002) apud Collen (2003).

Tabela 33. Comparação entre o poder calorífico inferior (PCI) do resíduo e as três fontes energéticas mais utilizadas no setor agropecuário

<i>Combustível</i>	<i>kJ.kg⁻¹</i>	<i>kcal.kg⁻¹</i>	<i>Equivalência</i>	
			Úmido	Seco
Resíduo úmido (kg)	10.568,53	2.525	1,00	
Resíduo seco (kg)	13.547,78	3.236		1,00
Eletricidade (kwh)	3.599,96	860	2,94	3,76
Eucalipto (kg)	13.813,80	3.300	0,77	0,98
Óleo diesel (L)	36.912,99	8.818	0,29	0,37

Fonte: Adaptado de Queiroz & Filho (2002); Brasil (2002) apud Collen (2003).

Comparativamente, o resíduo apresenta em média um potencial energético equivalente a aproximadamente 30% da gasolina, se assemelha ao eucalipto, evidenciando considerável potencial e viabilidade, pois, o resíduo é um recurso renovável, regional, disponível, e de grande variedade de usos.

Na hipótese da queima do resíduo como fonte energética na produção de calor ou vapor, em substituição aos combustíveis fósseis, pode ser vantajoso, devido tratar-se de carbono renovável e possuir baixos teores de metais (como foi analisado).

A remoção do resíduo para produção de energia, não causa desequilíbrio ecológico em qualquer proporção, evitaria impactos da disposição inadequada, conforme laudos periciais apresentados por Brescansin & Russo (1997), reduziria a contaminação em outras áreas (aterro sanitário), custos na remoção, transporte e armazenamento.

7 CONCLUSÃO

A qualidade do efluente do Câmpus da UNESP em Botucatu, distrito de Rubião Junior, tratado através do sistema de lagoas de estabilização de esgoto sanitário, demonstrou consistência no processo.

Analisando-se os resultados dos parâmetros físico-químicos, espécies químicas e metais do efluente durante o período de estudo, conclui-se que:

- Os resultados dos parâmetros obtidos, relacionados com o período de seca e de chuva, demonstraram não produzir alterações significativas no comportamento do sistema.

- Todos os parâmetros estudados estão em conformidade com os padrões de lançamento exigidos pela legislação estadual e federal.

- A cor e odor mantiveram-se no mesmo padrão; cor verde e odor desagradável, o que caracteriza a presença da matéria orgânica.

- Os índices pluviométricos no período de março a novembro de 2004, foram de 708,9 mm, comparativamente, o período de chuva, foi 97,8% maior que no período de seca.

- A temperatura do ar em média foi de 23,63 °C e a do efluente de 22,39 °C, não exerceram restrições acentuadas aos processos metabólicos da lagoa, pois não atingiram temperaturas críticas.

- O potencial hidrogeniônico apresentou valores básicos durante o período analisado, verificou-se que tanto para o período de chuva como para o de seca, foram lançados efluentes com pH acima da legislação em vigor (máximo 9); em março pH 9,56 e em novembro pH 10,13.

- A média dos sólidos sedimentáveis foi de 0,05 mL.L⁻¹, valor abaixo do exigido pela legislação, indicando eficiência dos sistemas, durante o período estudado.

- A média dos óleos e graxas foi de 37,83 mg.L⁻¹, indicando que provavelmente o período chuvoso ou de seca, não interfere significativamente.

- O valor médio da turbidez, foi de 43,98 (UNT), observou-se a influência do período de chuva, com valores de tendência maior do que no período de seca.

- A condutividade elétrica foi em média de 444,93 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, observou-se estabilização no período de seca e aumento no período chuvoso, provavelmente relacionado à dissolução de sais provocados pelas chuvas.

- A demanda química de oxigênio foi em média de 135,65 mg.L⁻¹, indicando não haver interferência dos períodos de chuva e seca, mas interferência da carga orgânica devido ao período atípico, apresentando possível relacionamento com o grau de atividades no Câmpus.

- O carbono orgânico total foi média de 7,84 mg.L⁻¹, indicando a presença de moléculas orgânicas complexas, demonstrando não haver efeitos significativos relativos ao período de chuva e seca.

- O nitrogênio amoniacal foi em média de 0,17 mg.L⁻¹, indicando não haver efeitos significativos devido do período de chuva e seca.

- A demanda bioquímica de oxigênio, foi de 49,05 mg.L⁻¹, apresentou um quadro onde possivelmente o efeito do período chuvoso e de seca, não interferiu significativamente e sim a biodegradabilidade da carga orgânica.

- A comparação entre DQO e DBO, foi em média de 2,96, a variação pode estar em função da biodegradabilidade da matéria orgânica e esta por sua vez aos fatores tais como: períodos atípicos, índices pluviométricos, concentração de detergentes.

- Os metais analisados no efluente e resíduo: cádmio, cobalto, cobre, ferro, níquel, chumbo e zinco, todos com teores abaixo do determinado pela legislação vigente.

O resíduo produzido pela última lagoa, apresentou um poder calorífico inferior para o úmido de $10.568,53 \text{ kJ.kg}^{-1}$, e o seco de $13.547,78 \text{ kJ.kg}^{-1}$ (diferença de 28,1%), evidenciando considerável potencial energético, equivalente a aproximadamente 30% em média do poder calorífico da gasolina, e semelhante ao eucalipto. Os teores de metais foram semelhantes com $0,02 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ para o cádmio, cobalto níquel e zinco, ferro $0,70 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, chumbo $0,35 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e cobre, abaixo do limite de detecção. A análise da concentração de metais apresentou baixos teores, o que viabiliza a queima para obtenção de energia.

Uma análise do potencial quantitativo de resíduo seria de relevância, e implicaria no estudo relativo à produção do resíduo (quantidade gerada em função do tempo), balanço energético, análises microbiológicas (manipulação e segurança), para uma verificação efetiva da origem e aplicação do recurso energético, levando-se ainda em consideração, o local, produção centralizada e até um possível centro de conversão e utilização da energia gerada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 18 set. 2004. 19:50:07.

BATTALHA, B.L.; PARLATORE,A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1977. Cap. 4, p. 97.

BECHARA, E.J.H., Chumbo, intoxicação e violência: **Informativo CRQ-IV**, São Paulo, p. 8-11, Jan.Fev. 2004.

BERTANI, R.M.A.; VALENTE, J.P.S. **Prejuízos causados pela poluição no Ribeirão Lavapés-Botucatu**. UNIFAC em Revista, vol.1, p.77-85, 2001.

BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A.O controle da poluição. In: CETESB. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, 1993, p.1-106.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução do CONAMA n 20, de 18 de julho de 1986. Estabelece a classificação e utilização das águas doces, salobas e salinas do Território Nacional. Diário Oficial, Brasília 30 de julho de 1986, p.11356-11361.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional, Brasília, 2002. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/ben2002>>. Acesso em: 16 ago. 2003. 14:53:21.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/biodiesel.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2004. 19:50:07.

BRESCANSIN, R.B; RUSSO, I.L. Laudos periciais de resíduo sólido e lançamento de efluentes. In: Laudos periciais em depredações ambientais. IGCE-UNESP, Rio Claro, 1997. 254p.

CAMARGO, A.F.M; BINI, L.M; SCHIAVETTI, A. **Avaliação dos Impactos provocados pelas descargas de esgotos orgânicos em alguns corpos d'água do município de Rio Claro.** Oecologia Brasiliensis. I, p.395-406, 1995.

CAMPOS, A.T. **Determinação do poder calorífico em bomba calorimétrica:** relatório de aula prática. Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 1998. Não Paginado. (Trabalho apresentado como parte das exigências da disciplina “Química de Combustível”), 1998.

CAMPOS, K.E. **Influência do oxiclreto de cobre no sistema antioxidante de *Allium cepa* (cebola) e seu efeito no estresse oxidativo em ratos Wistar.** 2001. 36p. Monografia (Título de Bacharel em Ciências Biológicas – Modalidade Médica) – Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 2001.

CARIOCA, J.O.B.; AURORA, H.L., Resíduos líquidos. In: **Biomassa:** fundamentos e aplicações tecnológicas. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1984. p.135.

CARVALHO, S.M.R.; JÚNIOR, J.L. Balanço energético e potencial de produção de biogás em granja de postura comercial na região de Marília, São Paulo. **Energia na Agricultura**. V.16, p.40-59, 2001.

CASTRO, S.M.P. **Caracterização qualitativa das águas das cachoeiras Marta, Canela e Véu de Noiva, situadas no município de Botucatu-SP**. 2003, 71p. Monografia (Título de Bacharel em Ciências Biológicas) – Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Determinação de oxigênio dissolvido e demanda bioquímica de oxigênio – Método Winkler modificado**, L5. 169, 1989.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, **Significado Sanitário: parâmetros de qualidade**. São Paulo, 2003. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/parametros.htm>>. Acesso em: 17 ago. 2003, 14:23:18.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2004.

COLEN, F. **Balanço energético e potencial do caldo de cana-de-açúcar como substrato em reator UASB**. 2003. 85p. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

COSTA, R.H.R.; MEDRI, W. W. **Modelling and optimisation of stabilisation ponds system for the treatment of swine wastes: organic matter evaluation**. Brazilian Archives of Biology and Technology set. 2002, vol.45, no.3, p.385-392. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid> . Acesso em: 23 jul. 2003, 11:27:41.

CROKCFORD, H.D.,NOWELL, J.W., Calor de Combustion, In:Manual de Laboratório de Química-Física, Editora Alhambra, Espanha/Madrid, p.80-83, 1961.

DAEE. Departamento de Águas e Energia Elétrica, Secretaria. Disponível em: <<http://www.dae.sp.gov.br/hidrometeroloia/saisp.htm>>. Acesso em: 15 jul. 2004, 02:01:15.

DIAS, M. **Imagens de Botucatu**. 2004, p.39. 1 fotografia, color., 21,5 cm x 14,0 cm. Publicação comemorativa.

FAPESP, **Eletricidade da casca do cupuaçu**; Revista Pesquisa FAPESP nº103, Setembro, 2004. p.62.

FEC. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://www.fec.unicamp.br/~vanys/index.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2004, 14.56.02.

GOLTERMAN, H. L; CLYMO, R.S; OHNSTAD, M.A. **Methods for physical and chemical análises of freshwaters**, 3ª ed. Oxford. Blackwell Scientific Publications, 2178 p.1991.

GRANER, C. A. F., ZUCCARI, M. L. & PINHO, S. Z. **Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato**. Eclética Química, 1998, vol.23, p.31-44.

GREENBERG, A.G; CLESCERI, L. S; EATON. A. D. CED. **Standard methods 19th edition, Washington: American public health association, American water work association and water pollution control federation**, 3125p. 1995.

MACÊDO, J.A.B. Reaproveitamento, fontes, legislação e características. In: **Águas & Águas**, São Paulo, Varela Editora, 2001, p.25–60.

MACÊDO, J.A.B. Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas. Belo Horizonte, 2.ed. 2003, p.55-291.

MIYASHITA, N.J., NUVOLARI, A. A preparação para execução das Obras. In: Esgoto Sanitário, Coleta Transporte Tratamento e Reúso Agrícola , NUVOLARI, A. et al. Cap.9, São Paulo. Ed. Edgard Blücher, 2003, p.87-169

NOGUEIRA. S.F. **Balanço de nutrientes e avaliação de parâmetros biogeoquímicos em áreas alagadas construídas para o tratamento de esgoto.** 2003. 120p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

NUVOLARI, A. As Diversas opções de tratamento do esgoto sanitário. São Paulo. Ed. Edgard Blücher, 2003, 520p.

ODIER, J., **L'Analyse de L'Eau, Eaux Naturelles, Eaux Résiduaries, Eau de Mer.** Paris, Francais. Sixième Édition, Bardas, 1978. p.461-482.

OLIVEIRA, W.E. Qualidade, impurezas e características físicas, químicas e biológicas das águas. Padrões de potabilidade. Controle da qualidade da água. In: CETESB. Técnica de abastecimento e tratamento de água. São Paulo, 1987, p. 29-68.

QUEIROZ. E.C.,FILHO,J.K., **Utilização de restolhos da Fabricação de carvão vegetal e amido para modelagem de unidade de carvão recomposta (UCR).** 2002. 18 p. (Trabalho apresentado como parte das exigências da disciplina “Química de Combustível”), Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2002.

RIBEIRO J.T., Controle de odores em sistemas de esgoto sanitário. In: Esgoto Sanitário, Coleta Transporte Tratamento e Reúso Agrícola , NUVOLARI, A. et al. Cap.11, São Paulo. Ed. Edgard Blücher, 2003, p.485-504.

ROCHA, J.C; HIRCHE, R.N. **Determinação de metais totais e metais solúveis em “água bruta” e em água tratada amostrada em represas de captação e estação de tratamento de águas (ETA) de Araraquara, SP. 1993.** Revista Eclética Química, vol.19, p.165-177, 1994.

ROSA, E. Chances do Brasil no mercado de créditos de carbono. **PCH Notícias & SHP News**, Itajubá, MG, ano 5, n.17, p.6. Trimestral, fev.mar.abr. 2003.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo: sistema de esgotos sanitários, secções longitudinais de terraplenagem. 03 dez. 1998. Desenhista: Coneglian. N. IMEP 01.016.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo: sistema de esgotos sanitários “lay-out” geral de implantação. 30 nov. 2003. Desenhista: Coneglian. N. IMEP 01.015.

SEINFRA. Secretaria de Infra Estrutura de Goiás. <<http://www.seinfra.goias.gov.br/unidade.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2004, 23:17:15.

SEMA: Secretaria do Meio Ambiente, Recursos Hídricos e Saneamento. Disponível em: <<http://www.recursos-hidricos.sp.gov.br/orgaos.htm>>. Acesso em: 17 jul. 2004, 22:05:13.

SILVA, A.M.M. **Hidroquímica e processos antrópicos na bacia hidrográfica do alto rio pardo.** 1999. 350p. Tese (Doutorado, Livre-Docente, Departamento de Química e Bioquímica) – Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1999.

SILVA, A.M.M; HENRY,R; CARVALHO,L.R; SANTINI, J.A.J. **A capacidade de autodepuração de um curso de água, um estudo de caso no rio pardo (Botucatu, SP).** Acta Limnologica Brasiliensia. Vol.10, p.83-99, 1998.

SISTEMAS, A.E.C.S. Detalhamento de Obras. Disponível em: <http://www.sistemasambientais.com.br/quem_princ.htm>. Acesso em: 25 ago. 2003, 23:13:35.

SOUZA, H. B; DERISO, J.C. **Guia técnico de coleta de água e ou efluentes**, CETESB, São Paulo, 857p. 1977.

TANAKA, E.M., PORFÍRIO, M.L., **Potencial Energético do palhão e do bagaço da cana-de-açúcar**. 2002. 34f. (Trabalho apresentado como parte das exigências da disciplina “Química de Combustível”), Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 2002.

TELLES, D.A, Aspectos da utilização de corpos d’água que recebem esgoto sanitário na irrigação de culturas agrícolas. In: Esgoto Sanitário, Coleta Transporte Tratamento e Reúso Agrícola , NUVOLARI, A. et al. Cap.11, São Paulo. Ed. Edgard Blücher, 2003.

VALENTE, J.P.S.; PADILHA, P.M.; SILVA, A.M.M. **Contribuição da cidade de Botucatu – SP com nutrientes (fósforo e nitrogênio) na eutrofização da represa de Barra Bonita**. Revista Eclética Química, vol.22, p.31-48, 1997.

VIANA, F.G. Em estado de repouso. **PCH Notícias & SHP News**, Itajubá, MG, ano 5, n.18, p 40. Trimestral, mai.jun.jul. 2003.

VOGEL et al. **Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981, 678p

ZAR, J.H. **Biostatistical analysis**, 4rd ed. Prentice-Hall, New Jersey, 1999, 663p.