



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS
EMBRAPA – UFPA - MPEG

RENATA KELLY DA COSTA BARBOSA

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
ALUMINA NO CONTEXTO DOS IMPACTOS DA MINERAÇÃO NA
AMAZÔNIA ORIENTAL**

BELÉM – PA

2014

RENATA KELLY DA COSTA BARBOSA

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE ALUMINA NO CONTEXTO DOS IMPACTOS DA MINERAÇÃO NA AMAZÔNIA ORIENTAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Pará - UFPA, em parceria com Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/ Amazônia Oriental e Museu Paraense Emílio Goeldi, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Área de concentração: Ecossistemas e uso da terra.

Orientadora: Dra. Sílvia Cristina Alves França.

Coorientador: Dr. José Francisco Berrêdo.

Belém-PA

2014

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Barbosa, Renata Kelly da Costa,

Avaliação do tratamento de efluentes da indústria de alumina no contexto dos impactos da mineração na Amazônia Oriental / Renata Kelly da Costa Barbosa. – 2014.

90 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Silvia Cristina Alves França;

Coorientador: José Francisco Berrêdo

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Belém, 2014.

1. Água - Purificação - Flotação por ar dissolvido. 2. Resíduos industriais - Aspectos ambientais - Amazônia. 3. Indústria mineral - Aspectos ambientais - Amazônia. I. Título.

CDD 22. ed. 628.1622

RENATA KELLY DA COSTA BARBOSA

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE ALUMINA NO CONTEXTO DOS IMPACTOS DA MINERAÇÃO NA AMAZÔNIA ORIENTAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Pará - UFPA, em parceria com Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/ Amazônia Oriental e Museu Paraense Emílio Goeldi, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Data: 26 / 06 / 2014

Conceito: _____

Banca Examinadora:

Prof^ª. Silvia Cristina Alves França – Orientadora
Doutora em Engenharia Química
Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/RJ

Prof. Dr. Edson José Paulino da Rocha – Membro
Doutor em Meteorologia
Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. Ricardo de Oliveira Figueiredo – Membro
Doutor em Biociências e Biotecnologia
Universidade Federal do Pará

Prof^ª. Dra. Maria do Perpétuo Socorro Progene Vilhena – Membro
Doutora em Química
Museu Paraense Emílio Goeldi

Aos meus pais, Eliana e Francisco, que acreditaram na minha vitória. Aos meus irmãos, Ivan e Bruno, e ao meu marido Márcio que sempre me deram força nesta caminhada, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para conseguir meus objetivos sem fraquejar. E este, com certeza, é mais um realizado.

Ao meu pai Francisco Barbosa e a minha mãe Eliana Pedroso pelo amor, orientação, conselhos, confiança e contribuição em minha vida ao longo desses anos. Que todo meu conhecimento se transforme em gratidão pela Vida que me deram.

Ao meu irmão Bruno Barbosa e Ivan Barbosa pela amizade e apoio em todos os momentos.

Ao meu marido e companheiro Márcio Pires pela compreensão e ajuda.

Aos meus familiares: tias, tios, primas, primos, pelo incentivo pelo crescimento em todos os aspectos.

Aos amigos Ana Lúcia Carvalho, Vanessa Costa, Sandro Fernandez, Sonia Barbosa e Louíse Fernandez que contribuíram de diferentes formas neste trabalho.

A Dr^a. Silvia Cristina Alves França pela confiança, respeito, alegria, responsabilidade que sempre demonstrou no seu trabalho e pela dedicação dada a mim para a realização desta pesquisa.

Ao Dr. José Francisco Berrêdo, por acreditar em meu trabalho, pelas orientações e oportunidade de realizar este projeto.

A Dra. Maria do Perpétuo Socorro Progene Vilhena pelas colaborações intelectuais importantíssimas para realização do presente estudo.

Ao Dr. Hudson Couto pela valiosa contribuição nos ensinamentos e na técnica nos ensaios de tratamento do efluente da FAD.

A M.Sc. Silvia Egler por ter ajudado neste trabalho e ter contribuindo com sua pesquisa para desenvolvimento da ciência no Estado do Pará.

Aos companheiros do Museu Paraense Emilio Goeldi: Maridalva Mendes e Lucivaldo pelo carinho que recebi nesta instituição e pelas fundamentais orientações nas execuções das coletas. E ao amigo e ajudante na coleta de campo, Jorge Solano, da prefeitura municipal de Abaetetuba.

Aos companheiros de pesquisa no Laboratório do CETEM – RJ, Breno Py, Tiago Teotônio, “Tio”, Priscila Oliveira, Jéssica Kérina, Wendel Rodrigues, Hilciana Oliveira, Bruna, Camila e Danielly Magalhães pela amizade e cooperação dentro e fora do laboratório.

Ao CETEM (RJ) que deu todo o suporte para que essa pesquisa fosse realizada e no qual pude adquirir experiência e conhecimento, e pela excelente atenção dada a mim e ao meu trabalho.

A Universidade Federal do Pará, ao Museu Paraense Emílio Goeldi e a Embrapa Amazônia Oriental pela oportunidade de realizar um Curso de Mestrado reconhecido que conta com professores qualificados e de reconhecimento internacional na comunidade científica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por aprovarem meu plano de trabalho e assim garantirem um suporte financeiro fundamental ao desenvolvimento da pesquisa.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para realização desta pesquisa.

Renata Kelly da Costa Barbosa

RESUMO

O Pará possui uma das maiores reservas minerais do mundo e como destaque temos a bauxita, rocha da qual se extrai o alumínio, entretanto, o processamento de obtenção do alumínio produz resíduos impactantes ao meio ambiente (lama vermelha), resíduo altamente cáustico. O objetivo geral desse estudo foi caracterizar o efluente gerado pelo refino da alumina (fases sólida e líquida) e avaliar a eficiência da técnica da FAD objetivando melhorar a qualidade deste para que então possa se estabelecer uma possível reutilização dessa água. Os resultados verificados foram os seguintes: as concentrações de cromo na água do rio Pará estão acima do permitido na legislação. O sedimento do leito do rio tem baixa biodisponibilidade devido a suas características de silte e areia fina, e é composto principalmente por quartzo. Os fitoplânctons e as ostras coletadas na proximidade da refinaria apresentaram altos níveis de alumínio comparados com o ponto controle, assim como a concentração de outros elementos químicos (Ca, Co, Cu Mg e S). A lama vermelha é constituída de partículas finas com composição química de 50% de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Os testes da FAD apresentaram resultados satisfatórios com eficiência na remoção de sólidos chegando a atingir 99% no T-8 e 99,4% no E-4f. A turbidez atingiu valor baixo de 8,21 NTU. A razão de reciclo e a concentração de flocculante mostraram-se variáveis importantes nos experimentos, apresentando melhores resultados na eficiência na remoção de sólidos. Os testes ecotoxicológicos agudos e crônicos mostraram resultados satisfatórios da eficiência no tratamento de efluente utilizando a FAD. Espera-se que esse estudo contribua para o conhecimento científico, podendo servir como uma alternativa para o tratamento de efluentes da indústria de alumina, pois apresentou resultados importantes que podem melhorar a qualidade da água descartada ou reutilizá-la no processo industrial, diminuindo os riscos ambientais e o consumo.

Palavras chave: FAD. Ecotoxicidade. Efluente. Lama Vermelha.

ABSTRACT

The state of Pará has one of the world's largest mineral reserves, and bauxite, the rock from which aluminum is extracted is particularly plentiful here. However, the process for obtaining aluminum produces impactful environmental waste (red mud), a highly caustic residue. The general objective of this study was to characterize the effluent (solid and liquid phases) generated by alumina refining, and to evaluate the efficiency of the DAF (Dissolved Air Flotation) process in order to improve the quality of this, so that it might be possible to reuse the water. The observed results were as follows: the chromium concentration in Pará River is higher than the legal limit. The riverbed sediment has low bioavailability due to its characteristics of silt and fine sand, and is composed mainly of quartz. The collected phytoplankton and oysters near the refinery showed high levels of aluminum and other chemical elements (Ca, Co, Cu, Mg and S), especially when compared with those from the control point. The red mud is composed of fine particles of chemical composition 50% Fe₂O₃ and Al₂O₃. DAF tests showed satisfactory results with solids removal efficiency reaching 99% with T-8 and 99.4% in the E-4f, with final turbidity values less than reached 8.5 NTU. The recycle ratio and the concentration of flocculant were shown to be important variables in the experiments, and showed exhibited better results in the removal efficiency of solids. Acute and chronic ecotoxicological tests showed good results in the efficiency of wastewater treatment by using the DAF. It is expected that this study will contribute to scientific knowledge, and may serve as an alternative for the treatment of effluent from the alumina industry. Moreover, the study reached important results that can help improve the quality of waste water and its reuse in the manufacturing process, which can reduce water consumption and environmental risks.

Key words: DAF. Effluent. Red mud. Ecotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Participação dos bens minerais no valor total de comercialização de mercado no Estado do Pará.	19
Figura 2 - Processo produtivo em uma refinaria de produção de alumina.	21
Figura 3 - Produção brasileira de bauxita, alumina e alumínio (2000-2009).	21
Figura 4 - Mapa do município de Barcarena – PA.	26
Figura 5 - Localização da área de estudo em Barcarena, PA.	28
Figura 6 - Coleta de amostra de água. No (a) Rio Tucumanduba (Abaetetuba) e (b) no rio Pará (Barcarena).	30
Figura 7 - Rede utilizada na coleta de algas.	32
Figura 8 - Ostras sendo lavadas para posterior armazenamento da massa mole.	33
Figura 9 - Amostra de Lama Vermelha. (A) montagem de pilha de homogeneização; (B) alíquotas acondicionadas em sacos plásticos para ensaios em laboratório.	34
Figura 10- Procedimento de classificação granulométrica das amostras de sedimento (A) série de peneiras (Tyler) e peneirador vibratório ado fundo; (B) frações granulométricas da amostra de sedimento.	36
Figura 11 - Repolpagem da lama vermelha em tanque agitado, para retirada do sobrenadante.	38
Figura 12 - Fracionamento da amostra de efluente líquido homogeneizado.	39
Figura 13 - Coleta de amostra do efluente para a determinação da porcentagem de sólidos, antes do tratamento por FAD.	41
Figura 14 - Unidade de bancada para flotação por ar dissolvido.	42
Figura 15 - Ensaio da FAD por suspensão das partículas finas.	44
Figura 16 - Turbidímetro utilizado na caracterização da amostra.	47
Figura 17 - Cultura de <i>P. subcapitata</i> em câmara de germinação (Laboratório de Ecotoxicologia Mineral/CETEM).	49
Figura 18 - Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira do ponto P1 (Abaetetuba).	56
Figura 19 - Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira (P1)...	57
Figura 20 - Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira no ponto P2 (Conde).	58

Figura 21 - Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira no ponto P2 (Conde).	59
Figura 22 - Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira no ponto P3 (Itupanema).	60
Figura 23 - Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira no ponto P3 (Itupanema).	61
Figura 24 - DRX do ponto P1 (Abaetetuba) com abundância em quartzo.	65
Figura 25 - DRX do ponto P2 (Conde) com abundância em quartzo.....	65
Figura 26 - DRX do ponto P3 (Itupanema) com abundância de quartzo.....	66
Figura 27 - Identificação de diatomáceas preservadas na amostra de sedimento de P1. (A) <i>Polymyxus coronalis</i> Bailey; (B) <i>Coscinodiscus oculus iridis</i>	67
Figura 28 - Distribuição das partículas na amostra de lama vermelha.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pontos de amostragem georreferenciados.	29
Tabela 2 - Faixa de trabalho das variáveis avaliadas.	43
Tabela 3 - Planejamento experimental fatorial completo com uma réplica no ponto central.....	44
Tabela 4 - Planejamento experimental comparando os tratamentos com e sem floculante na câmara de saturação.	45
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da água das amostras dos pontos P1, P2, P3 e P4 (maré baixa e maré alta).....	51
Tabela 6 - Concentração dos elementos encontrados nas amostras de água dos pontos P1, P2, P3 e P4 na maré alta (MA) e maré baixa (MB).....	53
Tabela 7 - Características químicas do sedimento.....	63
Tabela 8 - Resultados das concentrações de metais em fitoplâncton (ppm)	68
Tabela 9 - Resultados das concentrações de metais em ostras <i>Paxyodon ponderosos</i> (ppm).....	69
Tabela 10 - Composição química da lama vermelha.	72
Tabela 11 - Planejamento experimento 1: eficiência do processo da FAD.	74
Tabela 12 - Planejamento experimento 2: eficiência no processo da FAD comparando ensaios com e sem floculante na câmara de saturação.	76
Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos medidos antes e após os ensaios	78
Tabela 14 - Toxicidade das águas do rio Pará apresentada para o microcrustáceo <i>D. similis</i> e para alga <i>P. subcapitata</i>	80
Tabela 15 - Toxicidade dos efluentes tratados da Lama vermelha e suas diluições, para o microcrustáceo <i>D. similis</i> e para a alga <i>P. subcapitata</i>	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LV – Lama vermelha

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FAD – Flotação por Ar Dissolvido

mesh – medida de abertura de malha

MA- Maré alta

MB – Maré baixa

PT – Fósforo total

ST- Sólido total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	A MINERAÇÃO NA AMAZÔNIA	18
3.2	EXTRAÇÃO DE BAUXITA E PRODUÇÃO DA ALUMINA.....	19
3.3	GERAÇÃO DE EFLUENTES.....	22
3.4	FLOTAÇÕES POR AR DISSOLVIDO (FAD).....	23
3.5	TESTES ECOTOXICOLÓGICOS E BIOINDICADORES	24
4	ÁREA DE ESTUDO	26
4.1	ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO.....	26
4.2	CLIMA	27
4.3	SOLO E ROCHAS	27
4.4	HIDROGRAFIA	27
5	MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1	ÁREA DE ESTUDO	28
5.2	AMOSTRAGENS.....	29
5.2.1	Água.....	29
5.2.2	Sedimento de fundo	31
5.2.3	Fitoplâncton	31
5.2.4	Ostras	32
5.2.5	Lama vermelha.....	34
5.3	ANÁLISES	35
5.3.1	Análise química da água	35
5.3.2	Distribuição granulométrica no sedimento de fundo	35
5.3.2	Análise química do sedimento de fundo.....	36
5.3.3	Restos biológicos no sedimento de fundo.....	37
5.3.4	Análise química da LV	37
5.3.5	Análise mineralógica da LV	37
5.4	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE EFLUENTE DE LAMA VERMELHA.....	38
5.5	TRATAMENTO DO EFLUENTE POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	40

5.5.1	Planejamento experimental	42
5.5.2	Pós-tratamento do efluente	46
5.6	TESTES ECOTOXICOLÓGICOS DO EFLUENTE	47
5.6.1	Amostras selecionadas para o teste de ecotoxicidade	48
5.6.2	Ensaio de Ecotoxicidade	48
5.6.3	Análise estatística	50
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA	51
6.1.1	Parâmetros físico-químicos.....	51
6.1.2	Análise química da água	53
6.2	CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO DE FUNDO	55
6.2.1	Distribuição granulométrica.....	55
6.2.2	Característica química do sedimento de fundo	62
6.2.3	Análise mineralógica	63
6.2.4	MEV do sedimento de fundo	66
6.3	CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM ALGAS	68
6.4	CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM OSTRAS	69
6.5	CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA	71
6.6	EFLUENTES TRATADOS	73
6.7	TESTES ECOTOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO POR FAD	77
7	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

A região Amazônica é mundialmente conhecida por sua grande biodiversidade, abundância em recursos hídricos e minerais. A indústria de mineração vem se destacando devido ao Brasil ser detentor de grandes reservas minerais e do aumento nos fluxos de investimentos neste setor.

De acordo com a potencialidade brasileira e em especial na Amazônia brasileira para Santos (2002), “os primeiros investimentos na Amazônia foram feitos por grandes corporações industriais multinacionais”, e tinham como objetivo principal a verificação das potencialidades minerais dessa vasta região ainda desconhecida, considerando apenas o seu uso futuro.

A Agência Nacional de Água - ANA (2006) relata que os registros iniciais da mineração do Brasil remontam o final do século XVII com a descoberta do ouro em Minas Gerais. Atualmente, a mineração é um dos setores básicos da economia nacional, representando cerca de 9% do PIB e gerando aproximadamente 500 mil empregos diretos.

Mas não existem apenas ganhos nesse cenário. Monteiro (2005) diz que a valorização regional de recursos minerais patrocinou também práticas ambientalmente deletérias. A degradação ambiental, principalmente mudanças de uso do solo com consequente desmatamento nas áreas de extração, construções de vias de acesso e utilização e poluição de grandes quantidades de água superficiais e subterrâneas ao longo do seu processo de extração e beneficiamento foram gerados pelo crescimento neste setor da economia nacional, agregando também grandes preocupações devido à sua exploração.

Assim uma das substâncias minerais que apresenta produção muito expressiva no cenário brasileiro é a bauxita. Esta rocha é composta por hidróxido de alumínio hidratado contendo impurezas que após passar por um processo de beneficiamento para a geração de alumina, processo Bayer, produz um resíduo insolúvel conhecido genericamente por “lama vermelha”.

A maior parte da alumina é utilizada na indústria com fins metalúrgicos para a produção de alumínio, este por sua vez está presente na indústria automobilística, transmissão de energia, construção civil, etc.

O efluente estudado será proveniente do parque industrial de Barcarena-PA, onde está instalada e em atividade a maior refinaria de alumina do mundo.

A alumina é produzida através do processo Bayer que é uma técnica utilizada para o refino da bauxita em uma etapa chamada de “clarificação”, onde ocorre a separação entre a fase sólida e líquida, sob temperatura e pressão controladas e onde é gerado o resíduo chamado lama vermelha, que possui como principal característica alta causticidade (pH 10-13). Assim o risco que este resíduo apresenta ao meio ambiente é de contaminação de solos e águas devido sua elevada causticidade e capacidade de troca iônica, podendo alterar o pH e a composição química de solos e corpos hídricos receptores.

A lama vermelha, resíduo sólido produzido no processo Bayer – é lavada com a água aquecida em processo contracorrente para remoção da soda cáustica remanescente nos poros das partículas do resíduo; em seguida, a separação entre as fases sólida e líquida é feita por filtração, produzindo uma fase sólida com 35% de umidade (lama vermelha seca) e uma fase líquida ainda com causticidade elevada (pH ~10) e contendo partículas ultrafinas em suspensão e material dissolvido. O efluente líquido é disposto em lagoas de contenção onde, por sedimentação, ocorre a decantação de parte dos sólidos contidos; a fase sobrenadante deve ter as suas variáveis físico-químicas e biológicas controladas e ajustadas para descarte dessa água tratada, com a qualidade requerida pelas normas brasileiras (resolução CONAMA 357).

Um dos relatórios da Agência Nacional de Águas (2006) defende que a busca pelo aprimoramento dos processos de lavra e beneficiamento de minérios, bem como melhores práticas no tratamento e descarte de efluentes poderá minimizar os impactos dessa atividade nos recursos hídricos. Essas melhorias poderão, inclusive, viabilizar novos empreendimentos mineiros.

Uma alternativa para tratamento de efluentes industriais que está sendo muito aplicada na atualidade é a flotação por ar dissolvido (FAD). Inicialmente utilizada em estações de tratamento de esgotos domésticos ou para tratamento de água de abastecimento urbano, a FAD ganhou visibilidade por ter sido aplicada com sucesso nos projetos de despoluição dos rios Tietê e Pinheiros, em São Paulo e da Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, em que uma das estações de tratamento da água abastecia o Piscinão de Ramos.

Este processo de FAD é um sistema através do qual se produz microbolhas que aderem às partículas ou flocos presentes no efluente, carregando-os até a superfície ar-líquido onde, posteriormente, serão removidos.

Esse projeto de mestrado propõe buscar uma alternativa de melhorar a qualidade da água através da utilização da FAD, recuperando o efluente gerado na indústria minero-metalúrgica, mais especificamente no beneficiamento da bauxita para a produção de alumina. São geradas toneladas de resíduos insolúveis (lama vermelha) e uma grande quantidade de água residual de processo, que deverá ser tratada, para que seja possível a sua reutilização posterior no processo produtivo, de maneira a diminuir os impactos ambientais e reduzir custos, haja vista a cobrança pelo uso da água, já que esta tende a valorizar devido à crescente escassez por água de qualidade.

A indústria mineral gera grandes impactos ambientais, principalmente na mudança de uso do solo pela degradação florestal e impactos sobre os corpos hídricos superficiais e no subsolo e que se faz necessário um gerenciamento adequado e eficiente no uso e reuso da água utilizada na extração e beneficiamento dos minerais, em especial da bauxita e seu beneficiamento gerando alumina já que a extração desta na região da Amazônia paraense é crescente.

Assim, é importante a busca por mais conhecimento acerca do assunto para uma gestão adequada dos recursos hídricos e a necessidade de se administrar os bens naturais de maneira sustentável para assegurar a qualidade de vida das presentes e futuras gerações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva caracterizar e tratar o efluente gerado no processo de extração da bauxita e sua transformação em alumina localizada em Barcarena-PA, através da Flotação por Ar Dissolvido (FAD), e avaliar através de testes ecotoxicológicos a possibilidade de reutilização do efluente tratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-química do ambiente hídrico nas proximidades da indústria;
- Avaliar indicadores biológicos nas proximidades da indústria;
- Caracterizar físico-química dos efluentes sólidos e líquidos antes e após os tratamentos gerados no processo de produção da alumina;
- Ensaio ecotoxicológicos do efluente líquido depois de tratado;
- Estudar as condições operacionais da FAD para tratamento do efluente;
- Verificar a adequação do efluente tratado às normas ambientais para reuso industrial ou descarte.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A MINERAÇÃO NA AMAZÔNIA

O processo de valorização industrial de recursos minerais – entendida como a agregação de valor e conversão de recursos minerais em mercadoria – na Amazônia oriental brasileira iniciou-se na década de 1950 com a exploração das reservas de minério de manganês da Serra do Navio, no então Território Federal do Amapá (MONTEIRO, 2005).

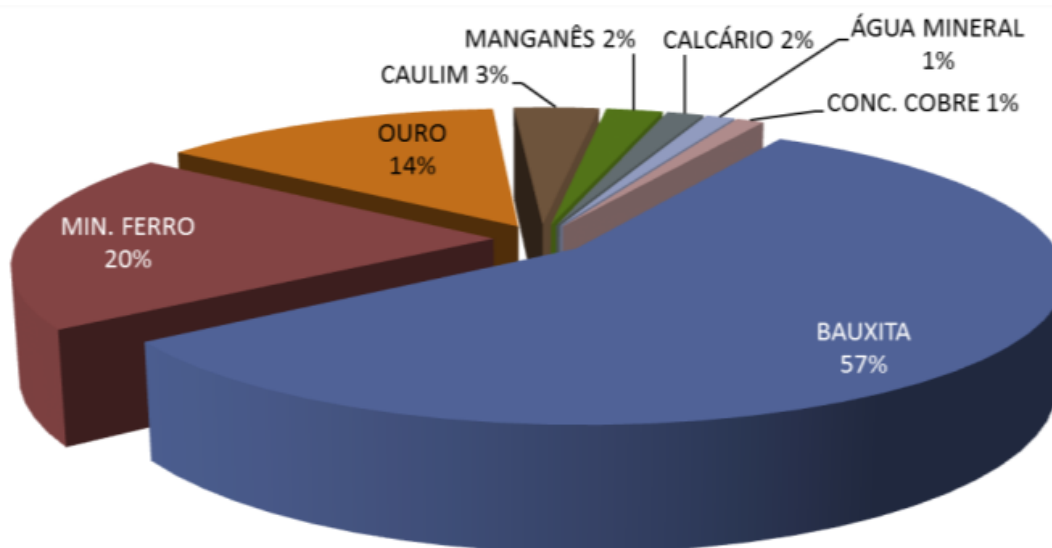
A exploração mineral brasileira teve início na década de 1940 e, mais efetivamente em 1974, o Governo Federal criou o Programa de Polos Agropecuário e Agrominerais na Amazônia, para desenvolver a região. Assim a exploração da bauxita teve início nesse período após sua descoberta nas proximidades do rio Trombetas, Oriximiná – Pará.

O Brasil é um dos maiores detentores de reservas minerais do mundo, e de acordo com Barreto (2001), são muito expressivas as reservas de 11 substâncias minerais contida no subsolo brasileiro: nióbio (1º lugar mundial com 90% da produção), tantalita (1º lugar mundial, 45%), caulim (2º lugar mundial, 28%), grafita (2º lugar mundial, 8%), alumínio (3º lugar mundial, 8%), talco (3º lugar mundial, 19%), vermiculita (3º lugar mundial, 8%), estanho (4º lugar mundial, 7%), Magnesita (4º lugar mundial, 5%), ferro (4º lugar mundial 7%) e manganês (4º lugar mundial, 1%).

O Estado do Pará detém quase 75% das reservas minerais totais brasileiras. O Estado de Minas Gerais participa com 16% (560 milhões de toneladas), sendo o restante distribuído por ordem de importância nos Estados do Maranhão, Amapá, Santa Catarina, São Paulo, Rio de Janeiro, Amazonas e Goiás (BRASIL, 2009).

O Pará é considerado uma “dádiva divina” pelo Jornal Folha de São Paulo (2012) que em manchete diz: “Em cinco anos, Pará deve ser líder em minérios”. A expectativa é que o Estado supere Minas Gerais como o maior produtor do país, após receber investimentos de US\$ 41 bilhões. A Figura 1 apresenta a comercialização de insumos e produtos minerais do Estado do Pará, em termos de valor, para o ano de 2012.

Figura 1 - Participação dos bens minerais no valor total de comercialização de mercado no Estado do Pará.



Fonte: DNPM, 2012.

Como pode ser observado na Figura 1, a mineração de bauxita é uma das grandes responsáveis pela expansão de investimentos no Pará. Através do processo industrial de beneficiamento para a produção de alumina, conhecido como processo Bayer, a empresa Alumina do Norte do Brasil S/A (Alunorte), localizada em Barcarena (PA), possui uma capacidade para produção de 6,3 bilhões de toneladas anuais de alumina, sendo a maior produtora mundial desse composto.

3.2 EXTRAÇÃO DE BAUXITA E PRODUÇÃO DA ALUMINA

A bauxita é uma rocha constituída por óxidos de alumínio hidratado de composições variáveis. De acordo com Greenwood e Earnshaw (1997), esta não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de oxi-hidróxido de alumínio hidratado contendo impurezas. Este óxido de alumínio é o terceiro mineral mais encontrado na crosta terrestre e o Brasil possui a terceira maior reserva mundial de bauxita. Os principais minerais portadores de alumínio são a gibbsita e os polimorfos boehmita e diaspório. A bauxita gibbsítica, mais abundante nos depósitos brasileiros, é mais facilmente processada, pois pode ser

refinada a temperatura e pressão mais baixas, 150° C e 4,5 atm, respectivamente, quando comparada às bauxitas que contêm boehmita e diásporo (SAMPAIO et al., 2010).

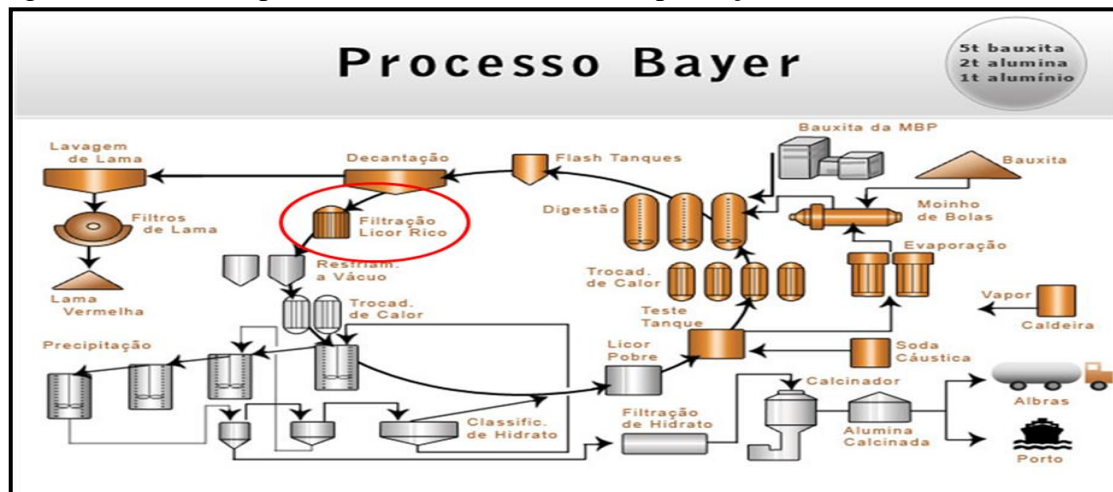
As reservas de bauxita no estado do Pará estão localizadas nas regiões de Trombetas e Paragominas. A bauxita é processada para redução de tamanho (cominuição), remoção dos contaminantes e adequação de granulometria (classificação) para, em seguida ser refinada e transformada em alumina (Al_2O_3) e, posteriormente, em alumínio metálico no complexo industrial em Barcarena - PA (BARBATO, FRANÇA e NELE, 2011).

A siderurgia é o principal segmento da transformação de metálicos no Brasil, respondendo por metade do faturamento da metalurgia. O alumínio é o segundo em importância, seguindo-se outros não ferrosos e ferro-ligas diversas, como nióbio, manganês, níquel e silício (MME, 2009). Boa parte desses insumos é extraída e beneficiada na região amazônica.

Em relação à bauxita, o Brasil detém posição de liderança no mercado internacional e é o segundo no ranking mundial de produção. Cerca de 96% da oferta nacional são de bauxita metalúrgica e se destinam à produção da alumina, sendo o restante usado como refratário (MME, 2009). Esse insumo mineral com fins metalúrgicos é usado na cadeia produtiva do alumínio, e este metal faz parte do cotidiano, pois está presente na indústria automobilística, na construção civil, na distribuição de energia elétrica, entre outros. O processo Bayer é utilizado para o refino da bauxita (denominada assim devido à primeira mineração comercial ter corrido no distrito de Les Baux, França) na produção de alumina (Al_2O_3) (SILVA FILHO, ALVES e MOTA, 2007). Nesse processo é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boehmita e ao diásporo: esses compostos minerais se dissolvem em solução de soda cáustica, NaOH sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 1998; SAMPAIO et al., 2008).

Na Figura 2 é apresentado um diagrama esquemático do processo de produção de alumina utilizado na Alunorte (ALUNORTE, 2009).

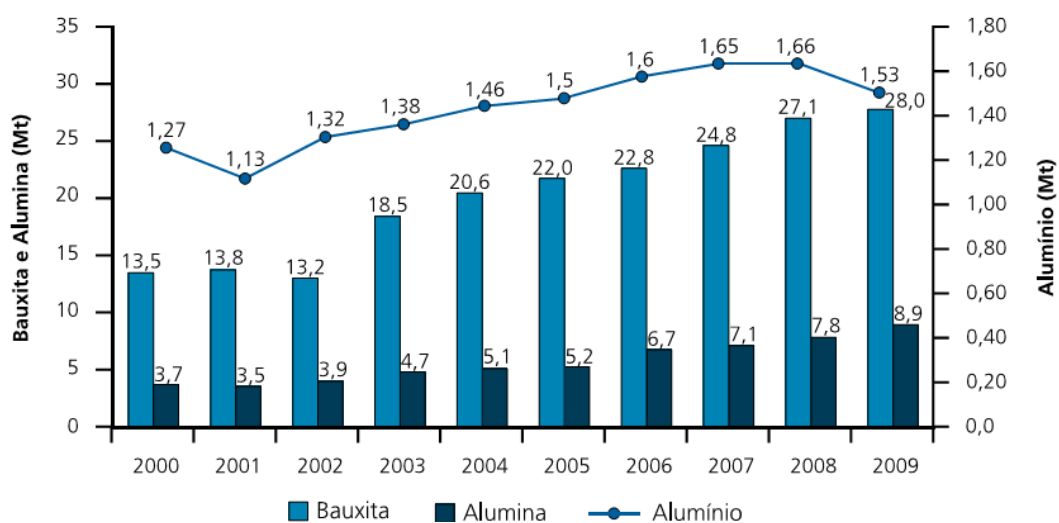
Figura 2 – Processo produtivo em uma refinaria de produção de alumina.



Fonte: ALUNORTE, 2009.

A maior parte da alumina produzida por meio do processo Bayer irá para a cadeia produtiva do alumínio. O Brasil vem mostrando um perfil de crescimento quanto à exploração e beneficiamento da bauxita (alumina e alumínio) como mostra a Figura 3, onde no ano de 2000 a produção brasileira de bauxita era de 13,5 milhão de toneladas (Mt) e de alumina 3,7 milhão de toneladas, em 2008 essa produção dobrou e a grande preocupação quanto ao seu crescimento e no consequente aumento na geração de resíduos sólidos (lama vermelha, principalmente) gerados no processo Bayer.

Figura 3 – Produção brasileira de bauxita, alumina e alumínio (2000-2009).



Fontes: DMPN e ABAL.

3.3 GERAÇÃO DE EFLUENTES

Todo processo produtivo gera resíduos, e com o beneficiamento da bauxita para a obtenção de alumina como parte fundamental na produção de alumínio esse resíduo gera grandes discussões, em níveis acadêmico, tecnológico, industrial e de meio ambiente ao redor do mundo, com relação aos seus impactos ao meio ambiente. A lama vermelha, como é genericamente conhecida, é um resíduo insolúvel produzido durante o processo Bayer. Segundo Reese et al. (1995), normalmente a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. A qualidade da jazida de bauxita influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada, bem como o teor de sólidos com que está é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição adotada (SILVA FILHO, ALVES e MOTTA, 2007).

Em 2011, a produção nacional de alumina foi de 8,8 milhões de toneladas, com 65% dessa produção proveniente do complexo industrial de Barcarena-PA (MÁRTIRES, 2012). Considerando-se que, para cada tonelada de alumina produzida são geradas quase duas toneladas de lama vermelha, percebe-se que há um grande desafio em reduzir o impacto da disposição e descarte desses efluentes no meio ambiente (ALUNORTE, 2013).

A geração de lama vermelha apresenta riscos ao meio ambiente em função de sua elevada alcalinidade (pH 10-13) e capacidade de troca iônica (LI, 2001). Em Barcarena é utilizado o método de disposição de lama por alta densidade, trata-se de um processo de *dry-stacking* (patente alemã Giulini), que permite que a lama vermelha seja lançada nas lagoas de disposição na forma de uma pasta contendo cerca de 60% em peso na fase sólida, evitando a segregação de líquidos e adquirindo a consistência de um solo natural em curto espaço de tempo, o que facilita a recuperação da área para outros fins (ALUNORTE, 2004). Este efluente, segregado nas lagoas de disposição de lama vermelha, é tratado na Estação de Tratamento de Água (ETA) da empresa e vertido nos cursos d'água após tratamento para adequação às normas estabelecidas pelas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/2005).

3.4 FLOTAÇÕES POR AR DISSOLVIDO (FAD)

Nas últimas décadas a FAD tem sido aplicada com sucesso na área industrial (refinarias, curtumes, mecânicas, papel e celulose, etc.), no tratamento de água para abastecimento e no tratamento do lodo, e como tem sido demonstrado em vários casos, é o mais econômico meio de separação de sólido-líquido para uma larga faixa de aplicações (BRATBY, 1983; RUBIO e TESSELE, 2002).

No processo de FAD, segundo Oliveira e Luz (2001) as taxas de carregamento são substancialmente maiores do que as de sedimentação, quase seis vezes mais, o tempo prévio de floculação menor a intensidade de agitação na floculação mais elevada.

A FAD é um processo no qual através de microbolhas que carregam aglomerados de sedimentos para a interface líquido-ar formando uma espuma, onde são retirados os flocos de particulados do efluente. Rubio e Tessele (2002) relatam que a FAD é reconhecida por ser um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação e remoção de sólidos, íon, microrganismos, redução da DQO e DBO e espessamento de lodo no tratamento de efluentes domésticos e ETE urbanos.

Assim, como mostram vários estudos, o tratamento de efluente utilizando a flotação por ar dissolvido mostra-se uma excelente alternativa para melhorar a qualidade da água vertida nos corpos d'água bem como a sua utilização. Trabalhos como o de Cecchet et al. (2010) demonstrou eficiente remoção de resíduos no tratamento de efluentes na refinaria de óleo de soja; Reali, Moruzzi e Patrizzi. (2003), obtiveram êxito na clarificação da água bruta utilizada no estudo. Finalmente, para uma aplicação na área mineral, Couto, França e Santos (2011), em trabalho desenvolvido nos laboratórios do CETEM, apresentam resultados promissores para o tratamento de efluentes da exploração de carvão mineral na região sul do Brasil (SC e RS).

O tratamento de efluente pela FAD mostra sua eficiência na melhoria da qualidade físico-química e biológica da água, além dos testes tradicionais, existem testes ecotoxicológicos que pode ser utilizado para avaliar a eficiência do tratamento dessa água.

3.5 TESTES ECOTOXICOLÓGICOS E BIOINDICADORES

Durante as últimas décadas vem crescendo o interesse pelo uso de bioindicadores (biomonitoramentos e/ou bioensaios) na avaliação do potencial tóxico de substâncias no meio ambiente. A avaliação da ecotoxicidade é geralmente realizada através da observação de efeitos letais e sub-letais, tais como imobilidade, mudanças morfológicas, comportamentais, fisiológicas, citogenéticas e de fertilidade (CASTILHOS ET AL., 2011).

Além de auxiliarem no entendimento das relações entre a poluição e suas consequências biológicas, os testes de toxicidade também são utilizados no estabelecimento de critérios de qualidade de águas e sedimentos para a proteção da biota aquática, bem como no monitoramento de efluentes líquidos e de áreas de influência (CETESB, 2005).

De acordo com Zagatto (2006), poucas espécies de organismos nativos brasileiros são utilizadas em testes de toxicidade aguda com águas fluviais. Entretanto, micro-crustáceos das espécies *Daphnia similis* e *Daphnia magna*, encontradas em diversos ecossistemas da Europa e dos Estados Unidos, vêm sendo largamente utilizados na avaliação da toxicidade aguda de ambientes fluviais degradados. O amplo emprego destes micro-crustáceos na avaliação da toxicidade se justifica de uma forma geral, pelo fato destes organismos desempenharem papel importante na cadeia trófica aquática, uma vez que se alimentam de algas e servem como alimento para consumidores secundários. Além disso, são abundantes em ambientes fluviais, e podem ocupar diferentes níveis tróficos (ZAGATTO, 2006).

Os três organismos, *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata*, serão obtidos na Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB). Os cultivos e testes seguirão as normas da ABNT-NBR (2004 – *D. similis*, 2005 – *C. dubia*, 2005 – *P. subcaptata*) e CETESB (2005). Adaptações à metodologia, desenvolvidas durante o projeto de tratamento de efluentes da indústria do carvão poderão ser adotadas, com base nos desenvolvimentos descritos em Castilhos et al. (2011).

A legislação federal Resolução 357/05 (BRASIL, 2005) estabelece condições e padrões para o lançamento direto ou indireto de efluentes nos corpos de água. Segundo a mesma, no que diz respeito aos testes ecotoxicológicos são os órgãos estaduais

competentes que estabelecem os critérios de toxicidade, caso não haja legislação estadual específica, será ainda utilizada normas para descarte em ambientes amazônicos.

Outros organismos podem ser utilizados como bioindicadores do ambiente e através destes pode-se utilizar um método de biomonitoramento, pois segundo Sisino e Oliveira-Filho (2013) os organismos são monitores naturais do impacto sofrido pelos ecossistemas e que eles reagem a esse impacto por meio de medidas mensuráveis.

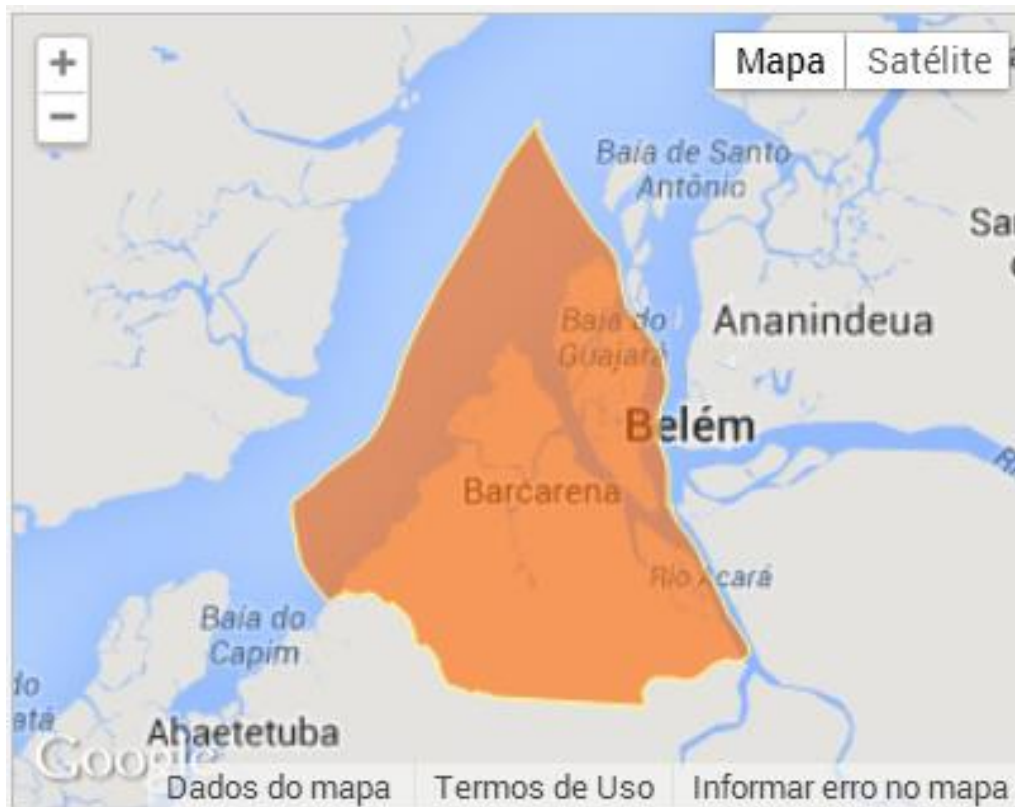
Trabalhos como de Vilhena (2014) e Gonçalves et al. (2007) utilizaram espécies de ostras como bioindicadores da área estudada, verificando o acúmulo de alguns metais pesados nestes organismos. Estes organismos podem ser utilizados para caracterizar uma avaliar o impacto causado numa determinada área devido a alguns metais se acumularem na cadeia trófica.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Barcarena (Figura 4) está situado no estuário do rio Pará, a sudoeste do arquipélago do Marajó, nas proximidades onde os rios Tocantins e Pará confluem, onde apresentam as seguintes coordenadas geográficas: 1°30'0" a 1°34'0" S e 48°38'0" a 48°46'0" W.

Figura 4 – Mapa do município de Barcarena – PA.



Fonte: Google maps, 2014.

4.2 CLIMA

O clima da região é quente (temperatura média anual de 27,7°C) e úmido (80 a 85% de umidade), com altos índices pluviométricos anuais (2500 a 3000 mm) (MARTORANO et al., 1993). Segundo a classificação de Koppen o clima da região é do tipo A, tropical úmido, com período chuvoso ocorrendo de janeiro a maio e menos chuvoso, de junho a dezembro (EMBRAPA, 1997).

4.3 SOLO E ROCHAS

Na porção continental, os solos predominantes são o Latossolo Amarelo distrófico textura média, o Podzol Hidromórfico e Concrecionário Laterítico indiscriminado, distrófico, textura indiscriminada. Nas ilhas, estão presentes os solos hidromórficos indiscriminados, eutróficos e distróficos, textura indiscriminada e Hidromórficos Gleisados, como o Gley Pouco Húmico e Aluvial eutróficos e distróficos, textura indiscriminada (IDESP, 2011).

A geologia local é formada pelo Grupo Barreiras e sedimentos quaternários que ocorre ao longo do litoral brasileiro e se estendem desde a região amazônica, por toda a região costeira norte e nordeste, até o estado do Rio de Janeiro (BEZERRA ET AL., 2001). A região é influenciada por água oceânica nos períodos de estiagem.

4.4 HIDROGRAFIA

Entende-se como rio Pará, um conjunto hidrográfico, formado por inúmeros rios cujas águas nele desembocam, dando origem a uma sucessão de baías e enseadas que se estendem ao longo da costa sul da ilha de Marajó e o continente, iniciando a baía de Marajó. O rio Pará mais de 3 km de extensão e cerca de 20 km de largura média (LIMA, TOURINHO e COSTA, 2001).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A Figura 5 mostra a área de estudo do presente trabalho, com localização no município de Barcarena – PA, região norte do Brasil. O resíduo da refinaria, a lama vermelha, é depositada em uma área específica denominada depósito de resíduos sólidos (DRS), especialmente preparada para conter a drenagem dos líquidos contidos nesse material. A amostra de lama vermelha foi coletada num ponto antes da deposição nessa área de descarte.

Figura 5 – Localização da área de estudo em Barcarena, PA.



Fonte: Google Earth, 2013.

Para caracterizar a área foram definidos três pontos de amostragem a montante e a jusante (P2, P3 e P4) do ponto de descarte do efluente da refinaria no estuário do rio Pará (Barcarena) e um na baía de Tucumanduba (Abaetetuba) que será utilizada como ponto controle (P1) a montante do ponto de descarte, pois fica numa área distante da fábrica e que possivelmente não sofre interferência da mesma. Todos os pontos de amostragem foram georreferenciados em coordenadas geográficas (Tabela 1) com

auxílio do GPS da marca GARMIN. Os pontos estão localizados nos municípios de Abaetetuba (Ab - P1) e Barcarena (P2, P3 e P4): pontos Ba – P2, localizados na Praia de Vila do Conde acerca de 3.930 metros de distância do ponto onde é lançado o efluente tratado do processo do refino da alumina, ponto Ba – P3, na praia de Itupanema, localizado aproximadamente a 2.098 metros de distância da refinaria de alumina, e ponto Ba- P4, também localizado na praia de Itupanema, porém um pouco mais distante da refinaria de alumina (cerca de 2.976 metros).

As coletas de amostras de água fluvial e sedimento de fundo foram realizadas em dois dias, no mês de junho de 2013 - final do período chuvoso - por ser considerado o período mais crítico com relação à concentração dos contaminantes para a caracterização da área de estudo.

Tabela 1 – Pontos de amostragem georreferenciados.

PONTOS	LATITUDE	LONGITUDE
P1	1°47'16.69''S	49°2'31.84''O
P2	1°33'38.1''S	48°45'33.16''O
P3	1°31'14.16''S	48°43'31.9''O
P4	1°30'43.68''S	48°43'40.00''O

Para o melhor entendimento de cada tipo de amostra coletada, optou-se por apresentar no texto o tipo de amostra coletada e a sua respectiva metodologia de análise, conforme será descrito nas seções a seguir.

5.2 AMOSTRAGENS

5.2.1 Água

Foram analisados cinco parâmetros físico-químico como pH, temperatura, condutividade, sólidos totais e oxigênio dissolvido, além de fósforo total. Alguns desses parâmetros foram aferidos na coleta de campo com equipamento portáteis, do Museu Paraense Emílio Goeldi, como pH (pHmetro da marca ORION), OD e temperatura (oxímetro digital YSI modelo 55), e sólidos totais (condutivímetro ORION modelo 115 Aplus). Foram coletas duas amostras por ponto num período de 24 horas, na maré baixa

(MB) e maré alta (MA), a uma profundidade de 50 cm da superfície (Figura 6). Foram coletados volumes de 1 litro, armazenados em recipientes de polietileno lavados e esterilizados com ácido nítrico a 10%, posteriormente conservadas em isopor com gelo em gel.

Após a coleta as amostras foram levadas ao laboratório de química da Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia do Museu Paraense Emílio Goeldi para tratamento e preparação das análises posteriores. No laboratório as amostras foram filtradas à vácuo em filtro Millipore, com porosidade de 0,45 micrômetros. As amostras filtradas foram acondicionadas em recipientes de 250 mL e preservadas por meio da adição de 7,5 mL de ácido nítrico com $\text{pH} < 2$ e mantidas sob refrigeração a 10°C e levadas ao laboratório para as análises químicas.

Figura 6 – Coleta de amostra de água. No (a) Rio Tucumanduba (Abaetetuba) e (b) no rio Pará (Barcarena).



Fonte: Renata Barbosa.

5.2.2 Sedimento de fundo

As amostras foram coletadas nos pontos P1, P2 e P3, em uma profundidade de aproximadamente 1,5 metro da superfície com o auxílio de uma draga modelo Van Veen, e acondicionadas em sacos plásticos para transporte até o Laboratório de Solos e Sedimentos do Museu Paraense Emílio Goeldi. As amostras de sedimento foram fracionadas, separadamente, para a retirada de alíquotas de 300 g para secagem em estufa à 60°C durante 48 horas. Essas amostras foram enviadas ao CETEM-RJ, para procedimentos de caracterização química e mineralógica.

5.2.3 Fitoplâncton

As amostras foram coletadas no período de 17 a 18 de Junho de 2013 nos pontos P1 (Abaetetuba) e P4 (Barcarena) durante a maré alta, com o auxílio de uma rede de abertura 45 μm (Figura 7) a uma profundidade de 50 cm da superfície, em arrasto horizontal.

Em cada ponto foram coletados 4 litros de amostra, que foram armazenados em frascos de polietileno devidamente esterilizados com ácido nítrico à 10% e preservadas em isopor com gelo em gel, para transporte até o laboratório do MPEG. As amostras foram lavadas com água destilada e filtradas em uma rede de abertura de 20 μm . O concentrado de algas e água foi armazenado posteriormente em frascos de 45 mL cada e congeladas totalizando 450 mL de amostra em cada ponto.

As amostras foram armazenadas, congeladas e levadas até o laboratório do CETEM-RJ, onde foram descongeladas em banho maria, filtradas e secas em estufa a 90 °C. A massa seca foi pulverizada para obtenção de uma granulometria menor do que 104 micrômetros (150 mesh). Foi retirada uma alíquota para as determinações de metais por via úmida.

A abertura das amostras seguiu o procedimento descrito a seguir: pesou-se 1g da amostra (previamente seca na estufa a 105°C por 1 hora) em um béquer de teflon. Em seguida, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico concentrado, tampou-se com vidro de relógio e aqueceu-se em chapa elétrica até a ebulição. Adiante, adicionou-se 20 mL de ácido fluorídrico concentrado e aqueceu-se a amostra até a secura. Finalmente, dissolveu-se o sólido com 10 mL de ácido nítrico concentrado,

filtrou-se e avolumou-se em balão de 50 mL. Após esse procedimento a análise das amostras foi feita utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica, com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES).

Os pontos P1 (controle) e P4 (Itupanema) foram feitos em triplicata para que fosse retirada a média dos valores a serem comparados.

Figura 7 – Rede utilizada na coleta de algas.



Fonte: Renata Barbosa.

5.2.4 Ostras

As amostras foram coletadas no período de 17 a 18 de Junho de 2013 nos pontos P1 (Abaetetuba), P2 e P3 (Barcarena), durante a maré baixa (habitat no leito do rio), não foram encontradas ostras em P4. Foram coletados 12 indivíduos da espécie *Paxyodon ponderosos* com comprimentos variáveis de 5 a 14,5 cm. As ostras foram abertas com uma faca de aço inoxidável e lavadas com água deionizada (Figura 8), a massa corpórea mole (comestível) foi retirada com o auxílio de uma tesoura e pinça também de aço inoxidável.

A massa retirada foi armazenada, congeladas e levadas até o laboratório do CETEM-RJ, onde foram descongeladas em banho maria, filtradas e secas em estufa a 90 °C. A massa seca foi pulverizada para obtenção de uma granulometria menor do que 104 micrômetros (150 mesh). Foi retirada uma alíquota para as determinações de metais por via úmida.

A abertura das amostras seguiu o procedimento descrito a seguir: pesou-se 1g da amostra (previamente seca na estufa a 105°C por 1 hora) em um béquer de teflon. Em seguida, adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico concentrado, tampou-se com vidro de relógio e aqueceu-se em chapa elétrica até a ebulição. Adiante, adicionou-se 20 mL de ácido fluorídrico concentrado e aqueceu-se a amostra até a secura. Finalmente, dissolveu-se o sólido com 10 mL de ácido nítrico concentrado, filtrou-se e avolumou-se em balão de 50 mL. Após esse procedimento a análise das amostras foi feita utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica, com plasma acoplado indutivamente (ICP/OES). O ponto P1 (controle) foi feito em triplicata separando os organismos em tamanhos semelhantes para que pudesse ter uma amostra homogênea na análise, já os pontos P2 (Conde) e P3 (Itupanema) foram feitos em duplicada e em todos os pontos foi tirada a média dos valores a serem comparados.

Figura 8 – Ostras sendo lavadas para posterior armazenamento da massa mole.



Fonte: Renata Barbosa.

5.2.5 Lama vermelha

A amostra de LV foi coletada na saída da refinaria, antes da sua deposição no depósito de resíduos sólidos e estava disponível no CETEM.

A preparação da amostra foi realizada na usina piloto do CETEM – RJ. Foi utilizada uma amostra de lama vermelha com cerca de 800 kg (armazenada em totbin), da qual foram retiradas alíquotas de diferentes pontos para garantir a homogeneidade da fração a ser utilizada no estudo. Fases do procedimento experimental de preparação da amostra são mostradas na Figura 9. Foram preparadas pilhas do tipo cônica e alongada (tronco de pirâmide) para obter-se uma boa homogeneização do material. A amostra foi fracionada em alíquotas de aproximadamente 500g e acondicionada em sacos plásticos, para a realização dos ensaios de laboratório.

Figura 9 – Amostra de Lama Vermelha. (A) montagem de pilha de homogeneização; (B) alíquotas acondicionadas em sacos plásticos para ensaios em laboratório.



Fonte: Renata Barbosa.

5.3 ANÁLISES

5.3.1 Análise química da água

Foram feitas as seguintes análises químicas nas amostras de água: fósforo total, sólidos totais, teor de Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Pb e Zn) seguindo métodos Cetesb (2005). O fósforo total (SMEWW 450-PE – *Ascorbic Acid Method*) e sólidos totais (SMEWW 254 B – *Total Solids Dried at 13 – 15°C*) foram analisados no Laboratório Oceanus – Hidroquímica, no Rio de Janeiro.

5.3.2 Distribuição granulométrica no sedimento de fundo

As amostras de sedimentos também foram submetidas à análise granulométrica por peneiramento úmido (Figura 10A) de acordo com a Especificação LNEC E239-1970. A amostra foi lavada em peneiras com diâmetro interno de malha em milímetros de 1,68; 1,19; 0,841; 0,595; 0,420; 0,297; 0,210; 0,149; 0,105; 0,074; 0,053; 0,044; 0,037 e o material passante com granulometria abaixo de 0,020 mm foi filtrado em filtro de cartucho, com papel de filtro semiquantitativo. As amostras do material retido nas peneiras, foram secas em estufa a 90°C durante 24 horas, após a secagem foram pesadas, armazenadas separadamente em sacos plásticos e identificadas de acordo com cada fração granulométrica (Figura 10B).

Figura 10 – Procedimento de classificação granulométrica das amostras de sedimento (A) série de peneiras (Tyler) e peneirador vibratório ado fundo; (B) frações granulométricas da amostra de sedimento.



Fonte: Renata Barbosa.

5.3.2 Análise química do sedimento de fundo

Foram realizadas determinações químicas para a quantificação de elementos como alumínio, silício, cálcio, magnésio, ferro, sódio e mercúrio, por meio da utilização das técnicas de analíticas AACH-N₂O - Absorção atômica com chama com C₂H₂/N₂O/ar => 001,005,007; AACH - Absorção Atômica com chama c/ C₂H₂/ar =>009,010; LumexPY - Determinação de Hg e - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES 710, da Agilent.

5.3.3 Restos biológicos no sedimento de fundo

A micromorfologia dos minerais e a morfologia dos restos biológicos foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura, com uso de um microscópio Leica (modelo F440), em modo de vácuo. As partículas previamente dispersas em porta amostra foram recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

5.3.4 Análise química da LV

Nos Laboratórios de Análises Químicas e de Caracterização Mineralógica, da Coordenação de Análises Mineraias (COAM), foi feita análise química da amostra de LV preparadas por fusão à 1050 °C na máquina EAGON, na diluição 1:5 e utilizando como fundente a mistura de boratos, CLASSE C. Os resultados semiquantitativos estão expressos em %, calculados como óxidos e normalizados a 100%, analisados em espectrômetro por fluorescência de raio-X (FRX WDS), modelo AXIOS (Panalytical), no laboratório de Fluorescência de raios-X, da Coordenação de Análises Mineraias (CETEM).

5.3.5 Análise mineralógica da LV

A determinação das fases mineralógicas na amostra de lama vermelha foi feita por meio da técnica de difratometria de raios-X, utilizando o equipamento Bruker-D4 Endeavor, com radiação $Co-k\alpha$. A distribuição de tamanhos de partículas da amostra foi determinada por meio da técnica de espalhamento de luz (difração a laser), utilizando-se o equipamento Mastersizer 2000SM[®], da *Malvern Instruments*.

5.4 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE EFLUENTE DE LAMA VERMELHA

Para a realização desse estudo foi preparada uma amostra de efluente, com a lama vermelha industrial, para posterior tratamento. Foi preparada uma polpa de lama vermelha, na proporção de 500 g de sólido para 3,0 L de água, e mantida sob agitação vigorosa de 500 rpm por 10 minutos, com agitador digital da marca IKA RW20, para garantir a dispersão do material particulado fino. Em seguida, a polpa era mantida em repouso por 30 minutos, para permitir a decantação das partículas mais grossas e geração de um sobrenadante com particulado bem fino (Figura 11), conforme efluente industrial. Esse material sobrenadante, semelhante ao efluente líquido da refinaria, foi o objeto de estudo desse trabalho.

Figura 11 – Repolpagem da lama vermelha em tanque agitado, para retirada do sobrenadante.



Fonte: Renata Barbosa.

Foram utilizados ao todo 25 kg de lama vermelha, fracionados em alíquotas de 500 g, para a preparação de cerca de 70 litros de efluentes. A amostra total de efluente líquido foi homogeneizada em um tanque com capacidade de 200 L, com agitador (AG-251) e recirculação, por um período de uma hora, sob agitação de 1750 rpm. A amostra homogênea foi fracionada em quarteador de polpa Cimaq (Figura 12), e armazenada em bombonas plásticas de 5,0 L, para novo fracionamento em alíquotas de 1,0 L, as quais foram utilizadas nos diversos ensaios de tratamento do efluente por flotação por ar dissolvido.

Figura 12 – Fracionamento da amostra de efluente líquido homogeneizado.



Fonte: Renata Barbosa.

5.5 TRATAMENTO DO EFLUENTE POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

O processo da FAD ocorre através da produção de microbolhas produzidas pela mudança brusca de pressão, pressões mais altas para uma mais baixa. Essas microbolhas ao contato com efluente se aderem às partículas presente no meio líquido formando agregados, podendo se tornar maiores e mais densos com auxílio de reagentes (floculantes e coagulantes) para aumentar a eficiência do processo. Esses flocos são carregados até a superfície da coluna de flotação devido à densidade destes ser menor que o meio aquoso, este processo promove a separação sólido-líquido, formando uma espuma densa na superfície da coluna, o qual este concentrado é removido promovendo assim, um efluente clarificado.

- Tratamento inicial: nesta etapa o líquido sobrenadante homogeneizado e fracionado foi levado para o Laboratório de Flotação, onde foram utilizados 3 litros de efluente por ensaio e colocados em uma coluna com capacidade de 4 litros. Foram retiradas varias amostras para a caracterização do efluente nesta etapa: cerca de 20 mL de amostra para a determinação da porcentagem de sólidos (Figura 13) usando filtragem à vácuo com filtro Millipore, com porosidade de 0,20 micrômetros e levados a secagem em estufa da marca Prolab à 105°C durante 1 hora. Após a secagem, as amostras foram pesadas em balança de precisão da marca Shimadzu AY220, para determinação da concentração de sólidos inicial presente no efluente a ser tratado.

Figura 13 – Coleta de amostra do efluente para a determinação da porcentagem de sólidos, antes do tratamento por FAD.

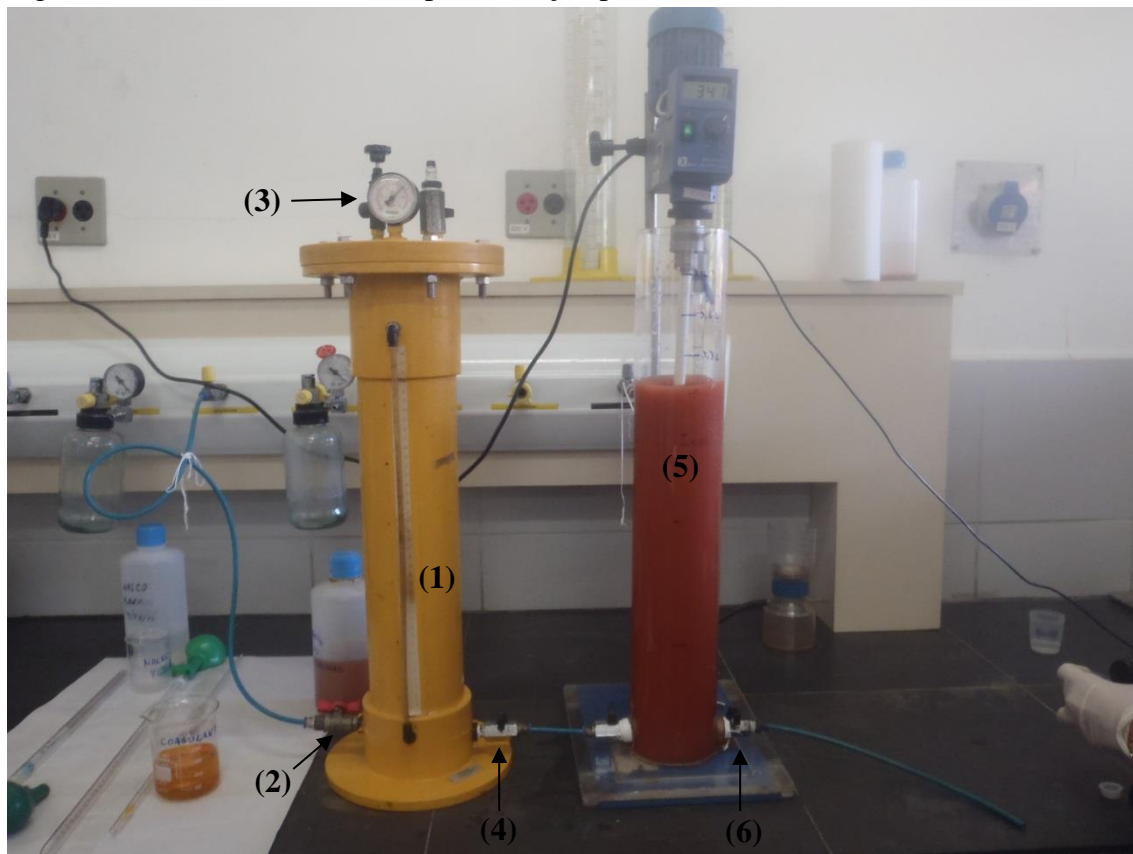


Fonte: Renata Barbosa.

- Câmara de saturação (Figura 14): é um vaso pressurizado (1), no qual se faz a dissolução do ar comprimido (2) em água, a pressões na faixa de 4 a 5 atm, controladas por um manômetro (3). A mistura água-ar dissolvido contida nesse vaso saturador deverá passar por uma válvula de agulha (4), dispositivo situado na base do vaso, que auxilia na descompressão dessa mistura a valores de pressão atmosférica, no momento antes da mistura ser alimentada na base da coluna de flotação (5). A descompressão e o aumento na vazão (devido à válvula apresentar uma restrição de pequeno diâmetro) permitem a liberação do ar em forma de minúsculas bolhas de gás, com diâmetros da ordem de 20-30 μm , diretamente na base da coluna de flotação.
- Essas microbolhas (10 – 100 μm) irão aderir às partículas sólidas ou microflocos presentes no efluente contido na coluna de flotação, carreando-os até a superfície

do líquido, na forma de uma espuma. O efluente tratado, livre de sólidos, será retirado através de uma válvula de descarga (6), situada na base da coluna de flotação.

Figura 14 - Unidade de bancada para flotação por ar dissolvido.



Fonte: Renata Barbosa.

5.5.1 Planejamento experimental

O desenvolvimento experimental desse trabalho teve como base a utilização de planejamento experimental. Este planejamento visou avaliar a influência e a importância de variáveis operacionais inerentes ao processo de FAD (variáveis independentes ou avaliadas) sobre a eficiência do mesmo (variável dependente ou resposta), a partir de um número reduzido de experimentos. Além disso, pretendeu-se também maximizar a eficiência do processo em relação às variáveis de estudo. O planejamento experimental utilizado foi do tipo fatorial completo, com uma variável dependente e quatro independentes, saber:

- 1) Variáveis dependentes: eficiência do processo (η),
- 2) Variáveis independentes: concentração do coagulante cloreto férrico (C_c), concentração de floculante Nalco (C_f), adicionado no tanque de saturação de ar, e razão de reciclo (R_r).

Foi admitida para cada variável independente uma faixa de operação localizada em -1 e +1, dentro de um domínio operacional pretendido. No caso específico foram estudadas as faixas presentes na Tabela 2. O planejamento experimental escolhido foi o fatorial completo do 2^k , sendo k o número de variáveis avaliadas. Neste caso, somando 8 experimentos do planejamento com tréplica no ponto central e tréplica no tratamento com pH natural para avaliar o erro experimental, foram totalizados 14 experimentos como mostrado no quadro 1, e variáveis normalizadas. Como aparato experimental, mostra detalhadamente o procedimento descrito.

Tabela 2 – Faixa de trabalho das variáveis avaliadas.

Níveis	C_c (mg/L)	C_f (mg/L)	R_r (%)
-1	50	0	10
0	100	0,5	20
+1	150	1,0	30

Nota: C_c = Concentração de coagulante; C_f = Concentração de floculante; R_r = Razão de reciclo.

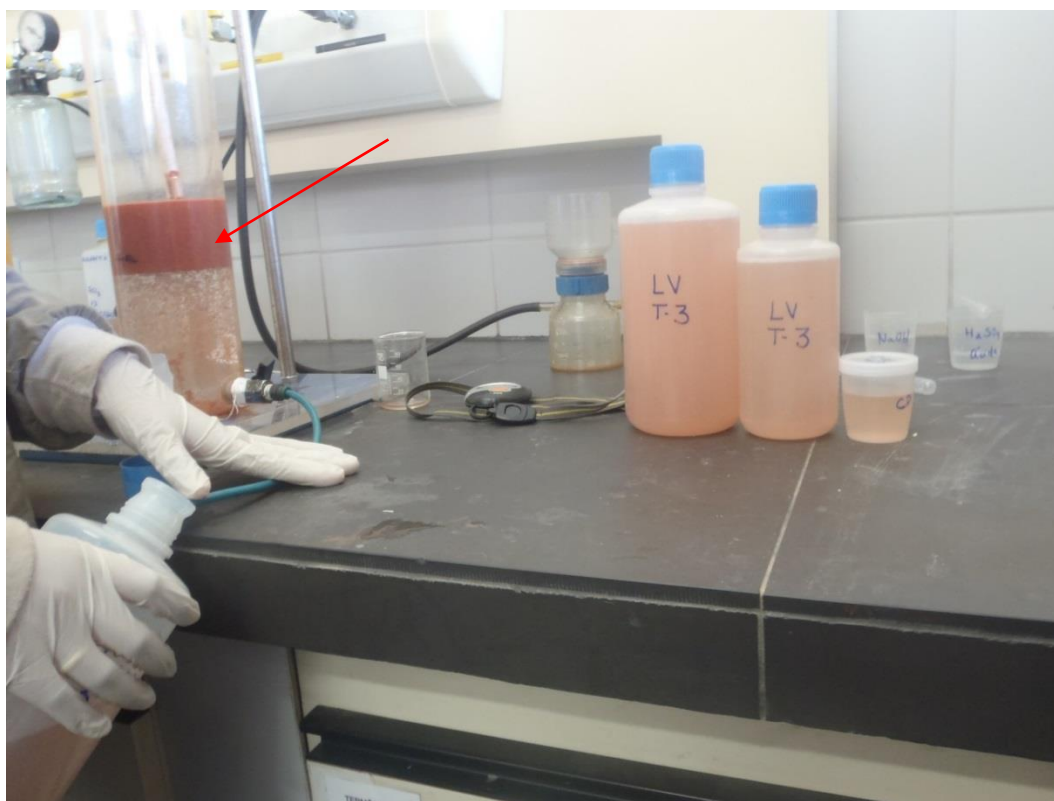
O planejamento experimental 1: foi aplicado ao processo de FAD para o tratamento do efluente sintético composto por suspensão de partículas finas (lama) (Figura 15).

Tabela 3 – Planejamento experimental fatorial completo com uma tréplica no ponto central.

Experimentos	C_c	C_f	R_r
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9, 10, 11	0	0	0
12, 13, 14	0	0	0

Nota: C_c = Concentração de coagulante; C_f = Concentração de floculante; R_r = Razão de reciclo.

Figura 15 – Ensaio da FAD por suspensão das partículas finas.



Fonte: Renata Barbosa.

- Planejamento experimental 2: foram comparados os tratamentos com floculante e sem floculante na câmara de saturação, onde todos os ensaios selecionados apresentam concentrações maiores de floculante (+1) adicionado a coluna de flotação, assim foi separado o teste com floculante adicionados na câmara de saturação (1F, 2F, 3F e 4F) e sem floculante na câmara de saturação (1, 2, 3 e 4), mostrado na tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Planejamento experimental comparando os tratamentos com e sem floculante na câmara de saturação.

Experimentos	C_c	C_f	R_r
1	-1	+1	-1
2	-1	+1	+1
1F	-1	+1	-1
2F	-1	+1	+1
3	+1	+1	-1
4	+1	+1	+1
3F	+1	+1	-1
4F	+1	+1	+1

Nota: C_c = Concentração de coagulante; C_f = Concentração de floculante; R_r = Razão de reciclo.

Esse equipamento foi utilizado em todos os ensaios, sendo que no planejamento experimental 1 foi adicionado um floculante na câmara de saturação com a intenção de aumentar a eficiência de remoção. No planejamento experimental 2 foi feita uma comparação entre os ensaios com floculante na câmara e sem floculante na câmara. Ambos os experimentos tem o objetivo de avaliar os melhores resultados quanto à eficiência da remoção de sólidos do efluente tratado.

Foi utilizado Nalco[®] N-99-005B polímero floculante comercial (poliacrilamida) em concentrações de 0,5 – 1,0 mg/L na câmara de saturação para formar agregados maiores de particulado nesse efluente; para reduzir as forças eletrostáticas de repulsão dessas partículas em suspensão foi adicionado o cloreto férrico (FeCl₃) em concentrações de 50 mg/L. Também foi utilizado uma solução de hidróxido de sódio

VETEC – NaOH (5% m/v) e ácido clorídrico – HCl (10% m/v) foram usados como reguladores de pH.

5.5.2 Pós-tratamento do efluente

Foram analisadas algumas características do efluente antes e pós-tratamento como pH, turbidez, determinação da concentração de sólidos no laboratório de flotação do CETEM.

O pH foi aferido antes e após o tratamento por FAD, sendo que para obter melhor eficiência dos reagentes utilizados para a aglomeração do particulado fino e/ou coloidal presente no efluente, o pH do efluente, que situa-se naturalmente na faixa alcalina (pH ~ 12), foi ajustado para a faixa neutra, próximo de 7.

Para a verificação da turbidez foi utilizado o turbidímetro HACH modelo 2100P (Figura 16), as amostras antes do tratamento foram diluídas em 5 vezes para ajuste aos limites de detecção do equipamento. A concentração de sólidos foi determinada por método gravimétrico, com uso de balança de precisão da marca Shimadzu modelo AY220.

A determinação da eficiência de remoção de sólidos finos da lama vermelha (η) é feita com o uso da seguinte equação:

$$\eta = \frac{Mu - Ms}{Mu} \times 100,$$

na qual Mu é a massa de sólidos inicial úmida e Ms a massa de sólidos final seca.

Amostras do efluente tratado foram armazenadas e refrigeradas para posterior análise em laboratório, para efeito de determinação dos padrões de qualidade.

No laboratório de Análises Químicas, da Coordenação de Análises Mineraias (COAM), foram analisados 2 (dois) parâmetros considerados relevantes para a avaliação da qualidade das águas, baseados na resolução do CONAMA 357/2002, quais sejam: fósforo total e sólidos totais, nas amostras antes e após tratamento.

Figura 16 – Turbidímetro utilizado na caracterização da amostra.



Fonte: Renata Barbosa.

5.6 TESTES ECOTOXICOLÓGICOS DO EFLUENTE

Os testes ecotoxicológicos auxiliam no entendimento dos efeitos tóxicos de substâncias no meio ambiente com o uso de bioindicadores, a exemplo de microalgas e crustáceos utilizados como organismos-teste, avaliando seus efeitos letais e sub-letais nesses organismos. Estes testes são utilizados para a avaliação da qualidade da água e sedimento estabelecendo critérios para proteção da biota, assim como para o monitoramento de efluentes líquidos e áreas de influência. Estes critérios estão padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB).

Esses testes foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia Mineral (LECOMIN) no CETEM – RJ.

5.6.1 Amostras selecionadas para o teste de ecotoxicidade

As amostras de água coletada do rio Pará (PA) dos pontos P1, P2, P3 e P4 tanto na maré baixa (MB) quanto na maré alta (MA) foram testadas quanto à toxicidade. As amostras foram armazenadas em garrafas de polietileno de 1L, previamente lavadas com ácido nítrico 5%, e conservadas refrigeradas até a chegada ao laboratório seguindo as normas ABNT 9898/87.

Os efluentes que foram tratados por FAD que obtiveram melhores resultados quanto à turbidez e eficiência na remoção de sólidos foram testados quanto a sua ecotoxicidade.

Foram realizados bioensaios de toxicidade aguda e crônica em todas as amostras encaminhadas ao LECOMIN, medidos os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, oxigênio dissolvido e dureza por titulação com EDTA. As amostras foram armazenadas a -20°C até o momento de uso, pois os testes levam de 3 a 7 dias para serem concluídos e seriam feitos uma amostra por vez.

5.6.2 Ensaios de Ecotoxicidade

Para os ensaios de ecotoxicidade foram utilizados organismos de *Daphnia similis* (Cladocera, Crustacea) e de *Pseudokichneriella subcapitata* (Chlorophyceae) de acordo com as normas ABNT 12713/09 e ABNT 12648/11, respectivamente (ABNT, 2009, 2011). Os organismos teste utilizados no presente estudo foram obtidos e mantidos no Laboratório de Ecotoxicologia do CETEM.

As culturas de *D. similis* foram mantidas em câmara de germinação (Tecnal TE-402), com temperatura controlada (18 - 22°C) e fotoperíodo de 16 h de luz por 8 horas no escuro. O pH do meio de cultura MS foi mantido entre 7,0 - 7,6; oxigênio dissolvido (OD) ≥ 5 mg/L e dureza na faixa de 40 – 48 mg CaCO₃/L. Os organismos foram alimentados com suspensão algácea de *P. subcapitata* de densidade $3,3 \times 10^6$ células/mL por organismo, conforme metodologia descrita na norma (ABNT 12.713, 2009).

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados com jovens de *D. similis*, onde 20 filhotes de 6 a 24 horas de idade foram distribuídos em quatro réplicas contendo 25

mL/amostra e mais um controle com meio MS, expostos por 48 horas. Foi avaliada a imobilidade e/ou morte dos organismos. O bioensaio é considerado válido quando no controle a imobilidade e/ou morte dos organismos expostos não excede a 10% (ABNT, 2009). Os resultados foram expressos em termos qualitativos como tóxico e não tóxico.

As culturas de *P. subcapitata* (Figura 17) foram mantidas em câmara de germinação (Tecnal TE-402), com temperatura controlada (23 - 25°C), sob luminosidade constante 4.500 lux, mantidas em meio de cultura LC Oligo líquido com aeração constante e/ou em meio sólido - à temperatura de 4°C (ABNT NBR 12.648, 2011).

Figura 17 – Cultura de *P. subcapitata* em câmara de germinação (Laboratório de Ecotoxicologia Mineral/CETEM).



Fonte: Renata Barbosa.

Para os ensaios de toxicidade crônica utilizou-se a alga *P. subcapitata* em fase exponencial de crescimento, sete dias. Foram utilizados inóculos de cultura líquida em Meio LC Oligo. Para a realização dos ensaios utilizou-se triplicata das amostras de 100 mL/amostra, inoculadas com suspensão algácea com biomassa de 10^4 células/mL com

duração de 72 h e/ou 96 h. Os ensaios foram realizados sob iluminação contínua acima de 4500 lux, sob agitação constante a 130 rpm. A contagem da biomassa algácea final foi realizada em Câmara de Neubauer. O ensaio somente é considerado válido quando a biomassa do controle estiver 100 vezes superior à biomassa inicial e o coeficiente de variação entre as réplicas for menor ou igual a 20% (ABNT, 2011). O resultado foi expresso por biomassa algácea final média = média da biomassa final (72 e/ou 96 h) de cada réplica menos biomassa do inoculo inicial – e pela porcentagem de inibição (%I), calculada segundo a equação:

$$\% I = \left(\frac{M_c - M_a}{M_c} \right) \times 100,$$

onde %I representa a porcentagem de inibição do crescimento algáceo; M_c , a média do número de células do controle e M_a , a média do número de células na amostra.

5.6.3 Análise estatística

A análise estatística dos ensaios ecotoxicológicos segue a metodologia utilizada no LECOMIN (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008) foi realizada por meio de utilização do programa Toxstat 3.5, comparando-se a amostra com o controle. Foram realizados testes de normalidade das amostras pelos testes de Qui-quadrado e Shapiro Wilks e de homogeneidade das variâncias pelo F-teste. Para as amostras com distribuição normal foi realizado o teste t e para as amostras com distribuição não normal o teste não paramétrico de Wilcoxon, onde $p \geq 0,05$ foram considerados tóxicos.

Os testes de correlação foram realizados utilizando o programa Statistica 11.0.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

6.1.1 Parâmetros físico-químicos

Na Tabela 5 estão expostos os resultados das análises dos parâmetros químicos e físicos das amostras de água coletadas nos pontos P1, P2, P3 e P4, tanto na maré alta quanto na maré baixa e estão de acordo com o CONAMA 357/2005 para classificação de água doce classe 2.

As condições climáticas no momento da coleta no ponto P1 eram boas e sem chuva nas últimas 24 horas e nem durante a coleta. Assim como os parâmetros organolépticos (odor, espuma, cor e material flutuante), também situaram-se na faixa da normalidade, sem apresentação de odor, espuma, material flutuante; a cor da água estava aparentemente normal.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos da água das amostras dos pontos P1, P2, P3 e P4 (maré baixa e maré alta).

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
	MA	MA	MA	MA	MB	MB	MB	MB
Cond. (μS/cm)	36,9	46,5	47,6	40,2	35,4	42,8	46,7	42,7
pH	4,92	8,76	4,62	4,64	4,84	5,20	3,82	4,97
Temp. ($^{\circ}$C)	31,2	30,6	28,8	28,8	30,7	29,1	30,6	30,3
OD (mg/L)	7,80	6,87	6,74	4,57	7,52	5,40	6,23	4,80
Sólidos Totais (mg/L)	73	31	65	93	71	101	266	93
Salinidade	0	0	0	0	0	0	0	0

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5 os valores dos parâmetros são maiores no ponto P3, tanto na maré alta (47,6 μ S/cm) quanto na maré baixa (46,7 μ S/cm); esse ponto está localizado na praia de Itupanema, próximo à refinaria de

alumina. Este resultado é um forte indicativo de contaminantes, já que quanto maior a concentração de íons no meio, maior a condutividade elétrica e conseqüentemente menos pura é esta água. No ponto P1 (Abaetetuba) estão os menores valores de condutividade elétrica, possivelmente por ser um ponto mais afastado da interferência antrópica.

O pH tem valores compreendidos na faixa de 0 – 14, porém, para efeito de determinação dos padrões de qualidade da água essa faixa restringe-se ao intervalo entre 6,0 – 9,0 (CONAMA, 1995). Segundo Lima e Kobayashi (1988) quanto ao pH, as águas mostram-se ácidas (pH na faixa de 4,35 a 6,15), o que está de acordo com a influência do material em suspensão nas águas de rios amazônicos, argila rica em caulinita e ácidos húmicos oriundos da decomposição de matéria vegetal, principalmente em P1 (Abaetetuba).

O ponto P2 – MA apresentou pH com valor de 8,76 que está dentro do padrões do CONAMA mas normal para a área analisada devido a entrada de água marinha (estuário). O mais relevante é que este valor foi encontrado na maré alta, quando, teoricamente, a substância causadora da basicidade deveria estar mais diluída. Nos outros pontos de coleta a água apresentou-se com características normalmente ácidas.

Os resultados dos pontos analisados mostram valores térmicos aceitáveis para o equilíbrio biológico deste ambiente, sendo o maior valor de temperatura no P1 – MA com 31,2°C e de menor temperatura no P3 e P4 de 28,8°C, esses valores podem indicar se as reações químicas, físicas e biológicas estão lentas ou intensas. Maior temperatura aumenta a intensidade das reações e diminui a solubilidade de gases, e em especial, a quantidade de oxigênio dissolvido.

Os valores aceitáveis de OD, para qualquer amostra, devem ser superiores a 6 mg/L de O₂. Os pontos P4 – MA e MB e P2 – MB apresentaram valores inferiores ao limite estabelecido para o referido parâmetro. Esses valores baixos são indicativos da presença de grandes quantidades de matéria orgânica (possivelmente provenientes de esgoto doméstico), devido ao processo de decomposição por bactérias aeróbias que se proliferam e causam o aumento no consumo de oxigênio dissolvido.

Os valores encontrados para sólidos totais nas amostras de água coletadas nos quatro pontos encontram-se dentro dos parâmetros exigidos, com valor máximo de 500 mg/L de ST. Porém, os valores mais elevados foram característicos dos pontos P2 e P3, ambos na maré baixa.

6.1.2 Análise química da água

Neste item foram analisadas as substâncias químicas (alumínio, cálcio, cádmio, cromo, ferro, magnésio, fósforo e chumbo) presente na água coletada dos pontos georreferenciados na maré alta e maré baixa. Os resultados estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração dos elementos encontrados nas amostras de água dos pontos P1, P2, P3 e P4 na maré alta (MA) e maré baixa (MB).

Elementos	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
	MA	MA	MA	MA	MB	MB	MB	MB
Al	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Ca	4,0	3,1	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9	2,8
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	<0,10	0,15	0,15	0,10	0,13	0,14	<0,10	<0,10
Fe	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,16
Mg	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,0	1,1
P	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Pb	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Zn	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Fósforo Total (mg/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

*valores em mg/L

Os elementos analisados apresentam-se semelhantes na maioria dos pontos, com relação ao alumínio dissolvido o parâmetro inorgânicos estabelecido é de até 0,1 mg/L e todos os pontos apresentaram níveis menores que 1,0 mg/L. Esse item não pode ser avaliado corretamente, pois o resultados estão fora dos limites de detecção do equipamento. Na água, o Al pode ocorrer em diferentes formas e é influenciado pelo pH, temperatura e outros ligantes, em águas ácidas ou rica em matéria orgânica a concentração desse metal aumenta (CETESB-SP, 2014).

Os resultados da análise do cálcio e do magnésio revelam semelhanças entre os pontos, apenas o ponto P1 – MA (4,0 mg/L Ca e 1,2 mg/L Mg) apresentou uma pequena diferença dos demais. Na resolução do Conama 357/2005 não há padrões estabelecidos

para este elemento. O cálcio é utilizado para o cálculo da dureza total, que é representada pela soma das concentrações de íons cálcio e magnésio na água, expressos como carbonato de cálcio (BRASIL, 2006).

Os valores de cádmio foram menores que 0,05 mg/L para todos os pontos, onde os valores máximos aceitáveis são de 0,001 mg/L, ou seja, resultados mais precisos para a avaliação das amostras não foram possíveis devido estar fora dos limites de detecção.

O cromo tem como valor máximo aceitável menor que 0,05 mg/L. Os pontos P2 (0,15 mg/L), P3 (0,15 mg/L) e P4 (0,10 mg/L) na maré alta deram valores maiores que o permitido, assim como os P1 (0,13mg/L) e P2 (0,14 mg/L) na maré baixa. Zidan (2007) encontrou altos níveis de cromo em corpos d'águas no Estado de São Paulo, devido à proximidade de polos industriais. Isso pode explicar os elevados níveis de Cr na região, a proximidade com indústrias de pigmentos, refinarias, porto e contaminação proveniente de esgoto doméstico.

Apenas o ponto P4 – MB (0,16 mg/L Fe) apresentou resultado um pouco acima dos demais pontos, mas todos apresentaram resultados aceitáveis de ferro dissolvido que tem seu valor máximo em 0,3 mg/L. Os valores máximos para o fósforo total é de 0,1 mg/L, chumbo total 0,01 mg/L e zinco total 0,18 mg/L; para amostras coletadas e analisadas, as concentrações desses elementos estão dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pelo CONAMA.

De acordo com os resultados analisados o cromo, apresentou resultados relevantes. A utilização de cromo está associada a uma série de processos diferentes: produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, produção de corantes e catalisadores, na indústria de material refratário, no curtimento de couros, na preservação da madeira, etc (CAO e ZHANG, 2006).

Reconhecidamente, tem-se um grupo de treze metais considerados como perigosos em potencial, tanto à saúde humana como à biota aquática. Entre os que estão incluídos pelas agências de controle ambiental incluem-se: cádmio, cromo, chumbo, selênio, zinco, mercúrio e cobre (FAIAL, 2009).

Todos os pontos amostrados apresentaram concentrações de fósforo total menores que 0,02 mg/L abaixo do limite máximo dos padrões exigidos em ambientes lóticos e tributários de ambientes intermediários que é de 0,1 mg/L de P (CONAMA 357/2005). No ambiente pode ser responsável, se estiver presente em grandes concentrações, pelo crescimento acelerado de microrganismos, contribuindo para a eutrofização dos corpos hídricos.

Assim esses resultados mostram-se preocupantes quanto à concentração de cromo, pois nesses pontos a população utiliza a água para diversas funções como: recreação, atividades domésticas, pesca entre outras atividades que fazem parte do cotidiano local. A exposição ao cromo poderá trazer riscos à saúde da população e danos à biota aquática da região.

Os demais elementos químicos avaliados nas amostras não foram preocupantes, a região possui características relevantes para a diluição destes no meio devido a alto índice pluviométrico e a grande extensão fluvial.

6.2 CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO DE FUNDO

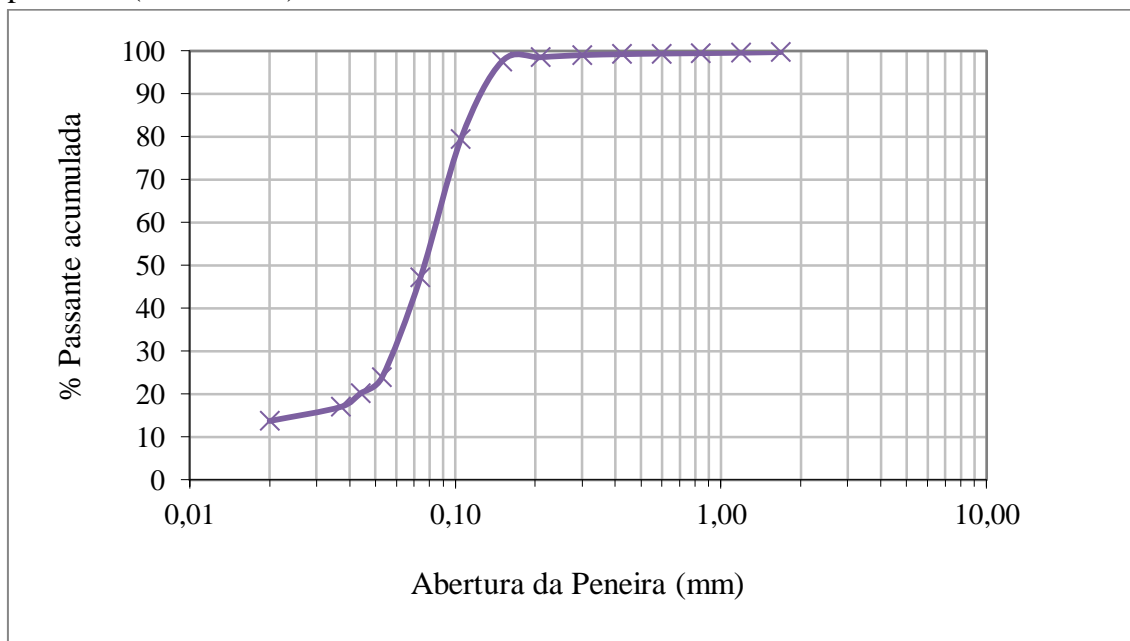
6.2.1 Distribuição granulométrica

As frações resultantes da análise granulométrica foram classificadas de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 6502/95), que utiliza as seguintes terminologias:

- Argila - formada por partículas de granulação fina com diâmetros menores que 0,002 mm.
- Silte - conjunto de partículas com diâmetro entre 0,002 – 0,06 mm.
- Areia - formada por partículas de rochas com diâmetros entre 0,06 – 2,0 mm. De acordo com seu diâmetro, a areia pode ser subdividida em três classificações: areia fina (0,06 a 0,2 mm), areia média (0,2 a 0,6 mm) e areia grossa (0,6 a 2,0 mm).
- Cascalho: conjunto de partícula com diâmetro superior a 2,0 mm.

A Figura 18 mostra a porcentagem de material passante acumulada em cada peneira, para a amostra P1, de acordo com as malhas de abertura da peneira. Aproximadamente 24% da amostra ficou acumulada nas peneiras com abertura abaixo de 0,053 mm, que representada a porção mais fina, composta por argila e silte encontrados neste ponto. Assim como nas faixas de abertura de peneira entre 0,074 a 0,210 mm encontra-se 51,8% da amostra, caracterizando a presença de areia fina. O restante representa a porção de areia média e grossa na amostra.

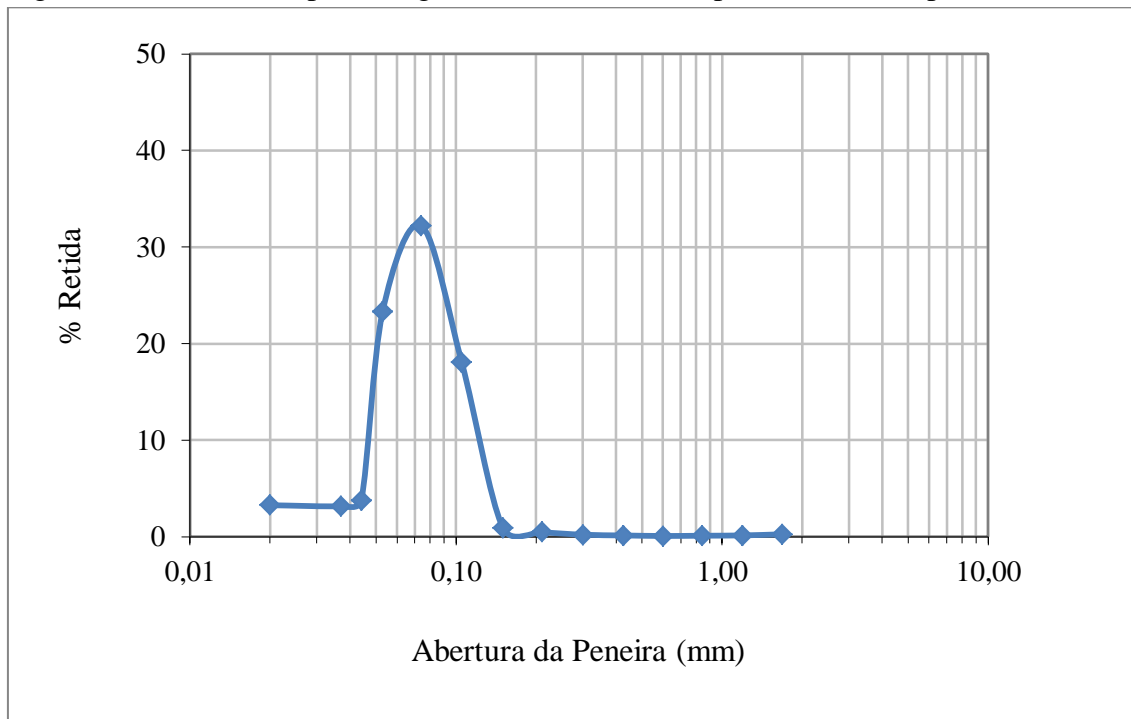
Figura 18 – Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira do ponto P1 (Abaetetuba).



Fonte: Renata Barbosa.

A curva apresentada na Figura 19 mostra em P1 um crescimento da porção da amostra retida a partir da malha com abertura de 0,044 mm, com pico de retenção de amostra na abertura da peneira 0,074 mm, chegando a 32% da amostra. A curva no gráfico começa a decair até atingir seu mínimo de amostra retida na abertura da peneira 0,15 mm onde a partir deste ponto a porção de partículas maiores (areia média e grossa) está retida, possuindo baixa porcentagem para a sua representação. Este gráfico mostra mais uma vez que a característica da amostra é de particulados finos de argila, silte e areia fina.

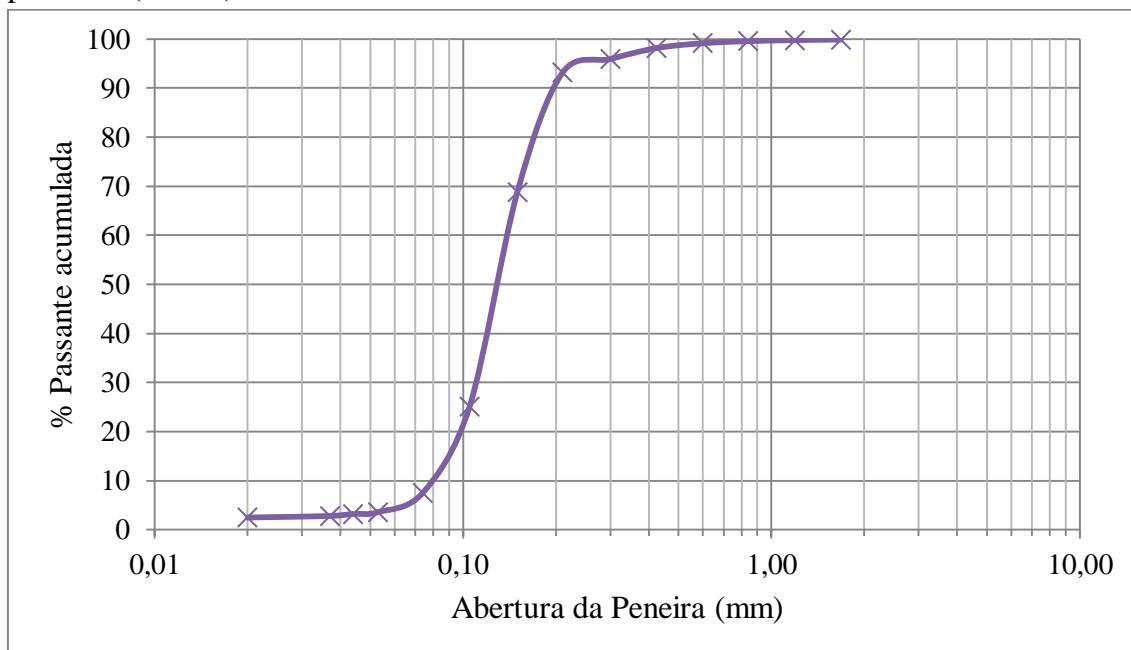
Figura 19 – Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira (P1).



Fonte: Renata Barbosa.

A Figura 20 mostra uma diminuição considerável das frações argila e silte no ponto P2 comparado ao P1, como pode ser notado pela porcentagem de passante acumulada na peneira de abertura 0,053 mm, que é de aproximadamente de 3,5%. Já nas faixas de abertura da peneira entre 0,074 a 0,210 mm tem-se, aproximadamente, 88,4% da amostra, caracterizando areia fina. O restante representa a porção de areia média e grossa nessa amostra que teve um pequeno aumento na sua representatividade de aproximadamente 6,5%.

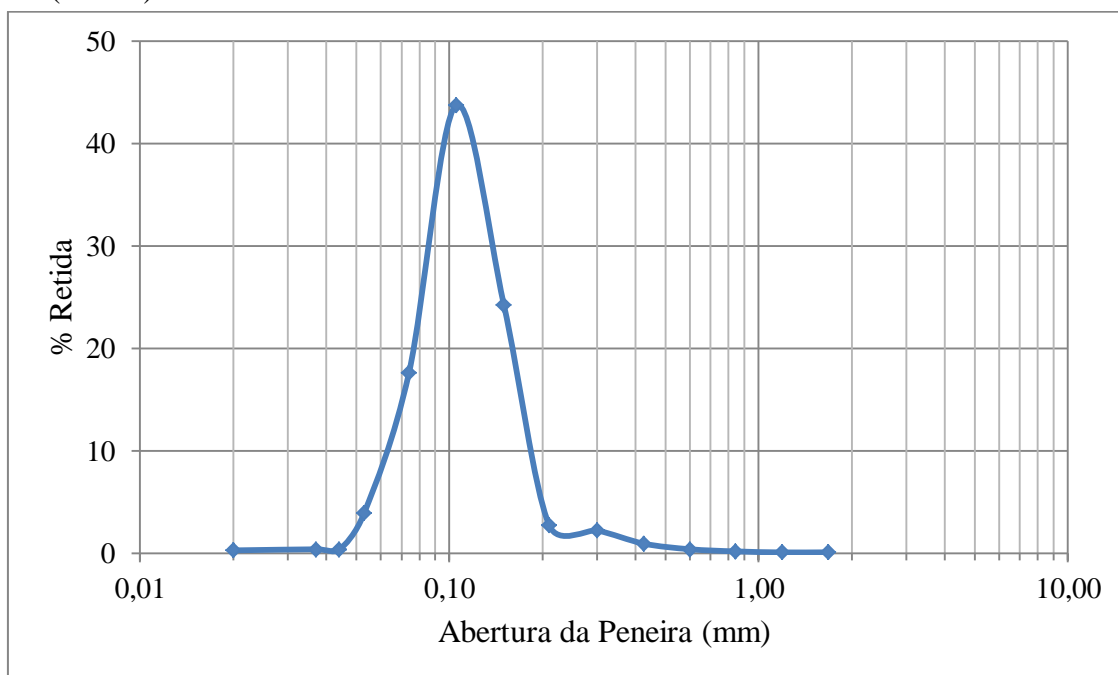
Figura 20 – Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira no ponto P2 (Conde).



Fonte: Renata Barbosa.

A curva do gráfico na Figura 21 mostra em P2 um aumento da porção da amostra retida a partir da malha de abertura 0,044 mm, com pico de retenção da amostra na peneira de abertura 0,105 mm, chegando a 44% da amostra. A curva no gráfico começa a decair até atingir seu mínimo de amostra retida peneira de abertura de 0,21 mm onde a partir deste ponto há porção de partículas maiores (areia média e grossa), isto mostra que a amostra P2 vem apresentando uma porção maior de areia fina. Assim este gráfico apresenta uma porcentagem menor de argila e silte na amostra com um considerável aumento de areia fina retida nas peneiras. Percebe-se também uma maior representatividade na porcentagem de areia média e grossa.

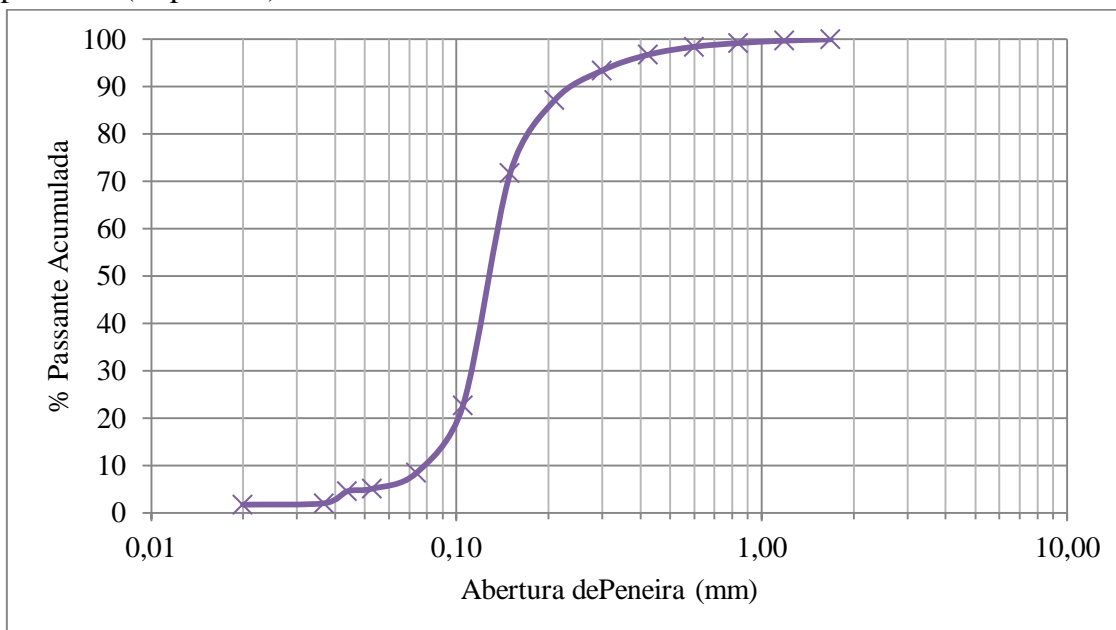
Figura 21 – Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira no ponto P2 (Conde).



Fonte: Renata Barbosa.

Para a amostra de sedimento coletada no ponto P3 (Figura 22) nota-se uma pequena elevação na porcentagem de material retido na fração entre 0,044 e 0,053 mm, o que representa uma maior quantidade de silte do que a amostra coletada em P2. Na frações granulométricas contidas entre 0,074 a 0,210 mm, refere-se a areia fina, tem-se aproximadamente 85% da amostra; percebe-se a diminuição da amostra passante para essas peneiras, quando comparado ao ponto P2 (88,4%). A porcentagem de areia média e grossa, cerca de 7%, não apresentou um aumento considerável comparado ao P2.

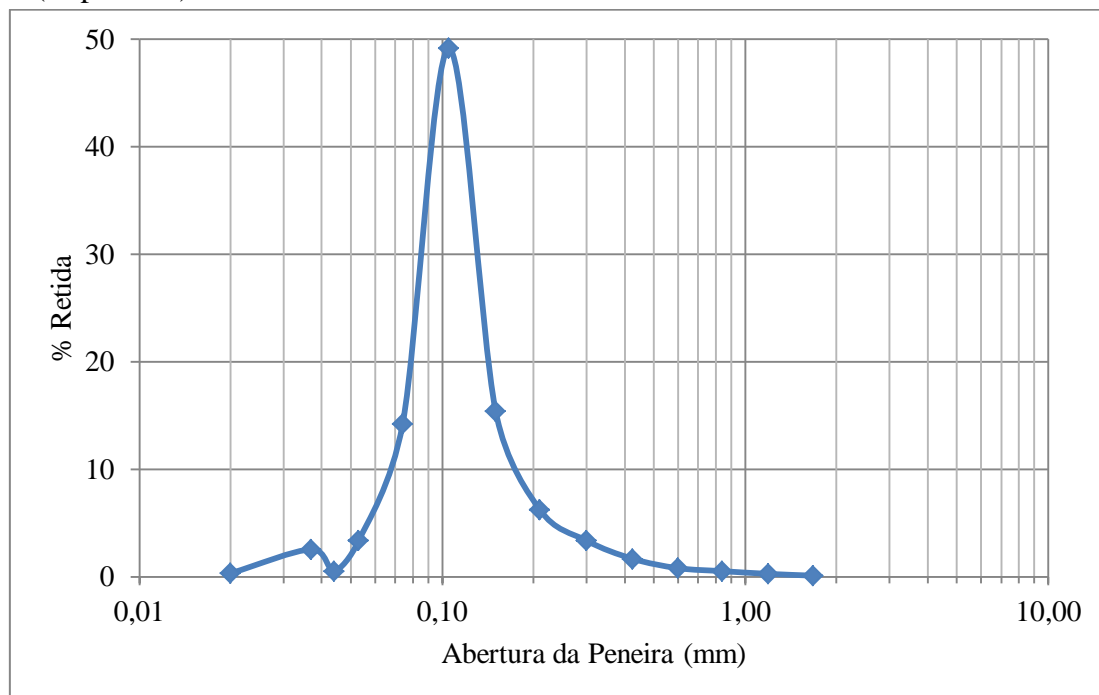
Figura 22 – Gráfico da porcentagem passante acumulada pela abertura da peneira no ponto P3 (Itupanema).



Fonte: Renata Barbosa.

Na curva do gráfico na Figura 23 da amostra P3, mostrado que a distribuição granulométrica apresenta uma pequena elevação na porcentagem de amostra retida na peneira de abertura 0,037 mm, com relação ao ponto P2. A quantidade de amostra retida cresce a partir da peneira com abertura de 0,044 mm, com pico de retenção da amostra na abertura da peneira 0,105 mm, chegando a 50% da amostra retida nessa peneira. A curva no gráfico começa a decair até atingir seu mínimo da amostra retida na peneira de abertura de 0,425 mm, onde a partir deste ponto há porção de partículas maiores (areia média e grossa) que para efeito de comparação mostra diferença com P2, que atingiu seu ponto mínimo em 0,21 mm. Isto mostra que a amostra P3 possui maior quantidade de areia fina e média.

Figura 23 – Gráfico da porcentagem de material retido pela abertura da peneira no ponto P3 (Itupanema).



Fonte: Renata Barbosa.

Os resultados de análise granulométrica apresentados anteriormente mostram que no ponto P1 o sedimentos é composto, basicamente, de partículas finas, de característica argilosa. Segundo Popp (2010) argila é toda partícula mineral com diâmetro inferior a 0,0004 mm, como dificilmente consegue reduzir a este tamanho, a maior parte e constituída por argilominerais – silicatos hidratados de alumínio com vários tipos de cátions (K, Mg, Fe, Na, Ca, NH₄, H) ou ânions (SO₄⁻², - Cl⁻ - P₂O₄ - N₂O₃] possíveis em sua estrutura.

A porcentagem de silte (0,044 mm) na amostra P1, é maior do que nas amostras P2 e P3; para a porção característica de areia fina, nota-se um aumento ao longo da linha de amostragem, ou seja, P1 com 32%, P2 com 44% e, finalmente P3, com 50% de sua massa constituída por esse material. A característica argilosa da amostra do sedimento do ponto P1 propicia maior biodisponibilidade de substâncias químicas e, conseqüentemente, o desenvolvimento de vegetais, devido absorção de nutrientes de que as plantas necessitam.

Nos pontos P2 e P3 a representatividade de partículas finas de características argilominerais e de silte é menor. A predominância nesses pontos é de areia fina, porém à medida que o ponto de se aproxima do oceano Atlântico, a amostra de sedimento

apresenta-se com frações granulométricas de maior diâmetro, caracterizando-se como um material levemente arenoso.

Essas características dos pontos amostrados no rio Pará podem ser comparadas com o trabalho de Martins e Mendes (2011), onde os sedimentos nas planícies de maré arenosa (praias) ocorrem pela deposição de material arenoso fino. Além disso, mostra que a área mais ao norte de Barcarena concentra as maiores percentagem de matéria orgânica, que estaria intimamente relacionada aos sedimentos lamosos (argilominerais) que apresentam maior capacidade de adsorção deste material.

Os resultados das análises do sedimento do rio Tucumanduba (Abaetetuba) e do rio Pará (Barcarena) apresentam-se semelhantes aos resultados do trabalho de Vilhena (2014), onde os sedimentos mais finos de características argilominerais foram encontrados na região do ponto P1 e nas circunvizinhanças dos pontos P2 e P3, nas proximidades do polo industrial de Barcarena, as características do sedimento são predominantemente de areia fina.

Esses resultados podem inferir que na dinâmica dos pontos P2 e P3, os elementos químicos estão com baixa disponibilidade nesse sedimento, devido à sua fraca fixação nas partículas de areia fina, comparada ao P1, que contem maior quantidade de argilominerais. Tal fato sugere que estes elementos químicos estejam distribuídos em outras matrizes, como na biota aquática (malacofauna), ou diluídos na água, o que é favorecido pelas altas taxas de precipitação e dinâmica das marés.

6.2.2 Característica química do sedimento de fundo

Os resultados de análises químicas apresentados na Tabela 7 apresentam maiores concentrações de Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 e Na_2O_3 no ponto P1 (ponto controle), dos pontos P2 e P3, que são pontos nas proximidades da refinaria de alumina. Esses resultados mostram que devido à amostra do sedimento ser composta majoritariamente de argilominerais, esta possui uma grande capacidade de agregar elementos químicos presentes no meio.

Os valores nas concentrações de Si (silício) foram elevados em todos os pontos o que é natural em relação aos outros elementos, já que é o segundo mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em altos teores em solos, principalmente na forma de quartzo

e silicatos. Nos pontos P2 e P3 esses valores mostram ser um pouco maior que comparados com o ponto P1 (controle).

As baixas concentrações de Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 e Na_2O_3 nos pontos P2 e P3 refletem a mineralogia principal composta de quartzo e caulinita, com o sedimento mais arenoso os elementos não se agregam com facilidade à sua estrutura como ocorre nos sedimentos de argilominerais.

Estes resultados podem ser comparados com os apresentados no trabalho de Vilhena (2014), onde foram analisadas amostras de sedimento do rio Pará, nas proximidades da refinaria de alumina e amostras no município de Abaetetuba, como ponto controle.

Tabela 7 - Características químicas do sedimento.

Composto/Elementos	Composição (%)		
	P1	P2	P3
Al_2O_3	4,34	1,24	0,94
SiO_2	82,57	94,55	94,76
CaO	0,33	66,88	84,93
MgO	0,33	48,58	54,05
Fe_2O_3	2,85	0,97	0,61
Na_2O_3	0,24	39,76	52,57

6.2.3 Análise mineralógica

A partir dos difratogramas de raios-X das amostras de sedimento dos pontos P1, P2 e P3 foram identificadas as seguintes fases mineralógicas: quartzo (SiO_2), moscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})^2$], caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^4$], microclina (KAlSi_3O_8) e talco [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})^2$].

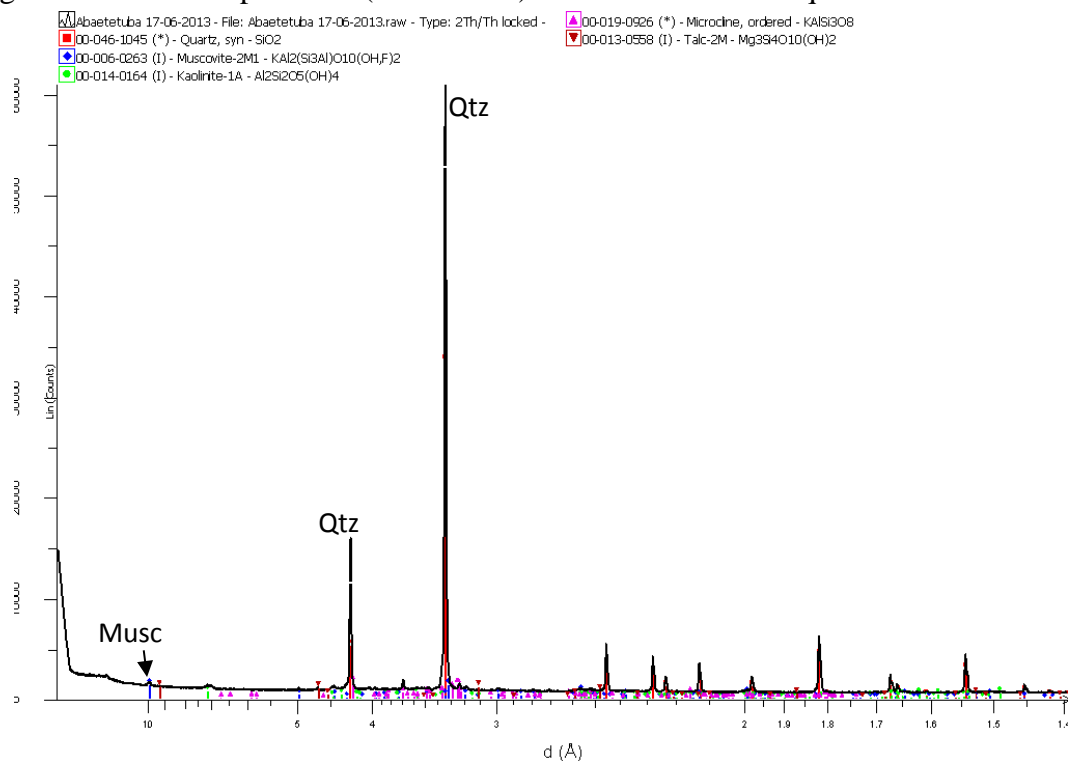
As amostras possuem características mineralógicas muito semelhantes onde foram obtidos picos intensos para o mineral principal de quartzo em P1 (Figura 24), P2 (Figura 25) e P3 (Figura 26). As amostras de sedimentos apresentaram resultados bastante semelhantes, tanto para os minerais principais quanto para os minerais acessórios.

O quartzo é um dos principais constituintes das rochas que integram a crosta terrestre, presentes nas frações de silte e areia; tem presença marcante, devido a sua elevada resistência ao intemperismo químico (solubiliza-se em meio fortemente alcalino), de pouco efeito na região amazônica, devido às características do rio serem de águas ácidas.

Nos difratogramas de raio-X pode-se observar pequenas diferenças entre os picos de quartzo, com intensidade entre 6000 e 7500 cps. Essas informações corroboram com os resultados de análises químicas e granulométricas dos sedimentos amostrados, pois a quantidade de Si (Silício) em P1 foi menor e isto infere na dinâmica dessa área devido a maior porcentagem de argilominerais, já que o quartzo (SiO_2) é comum nas porções de silte e areia onde os resultados apresentados nos pontos P2 e P3 foram maiores.

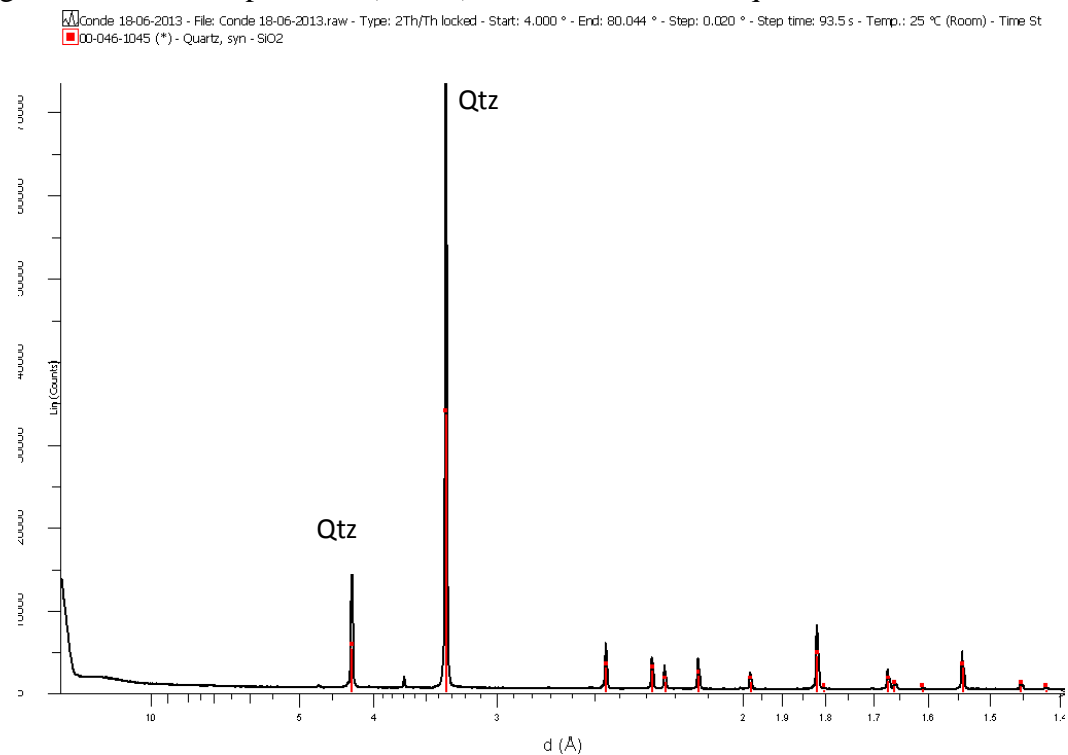
Ainda para a análise da mineralogia das amostras foi observado um pico característico da moscovita, um mineral do grupo dos silicatos, assim com o quartzo, caulinita, microclínio e talco. Esses resultados de composição mineralógica são semelhantes aos obtidos por Vilhena (2014), para sedimentos do estuário do rio Pará, os quais são caracterizados como silte arenosos, constituído principalmente de quartzo, e secundariamente de, caulinita, ilita, goethita e hematita. Outro trabalho que encontrou resultados semelhantes no sedimento no efluente do rio Pará (rio Murucupi - Barcarena) foi o de Oliveira (2013), as análises mineralógicas realizadas em amostra total e na fração argila mostraram a presença de quartzo, albita, e moscovita, além dos argilominerais esmectita, ilita e caulinita.

Figura 24 - DRX do ponto P1 (Abaetetuba) com abundância em quartzo.



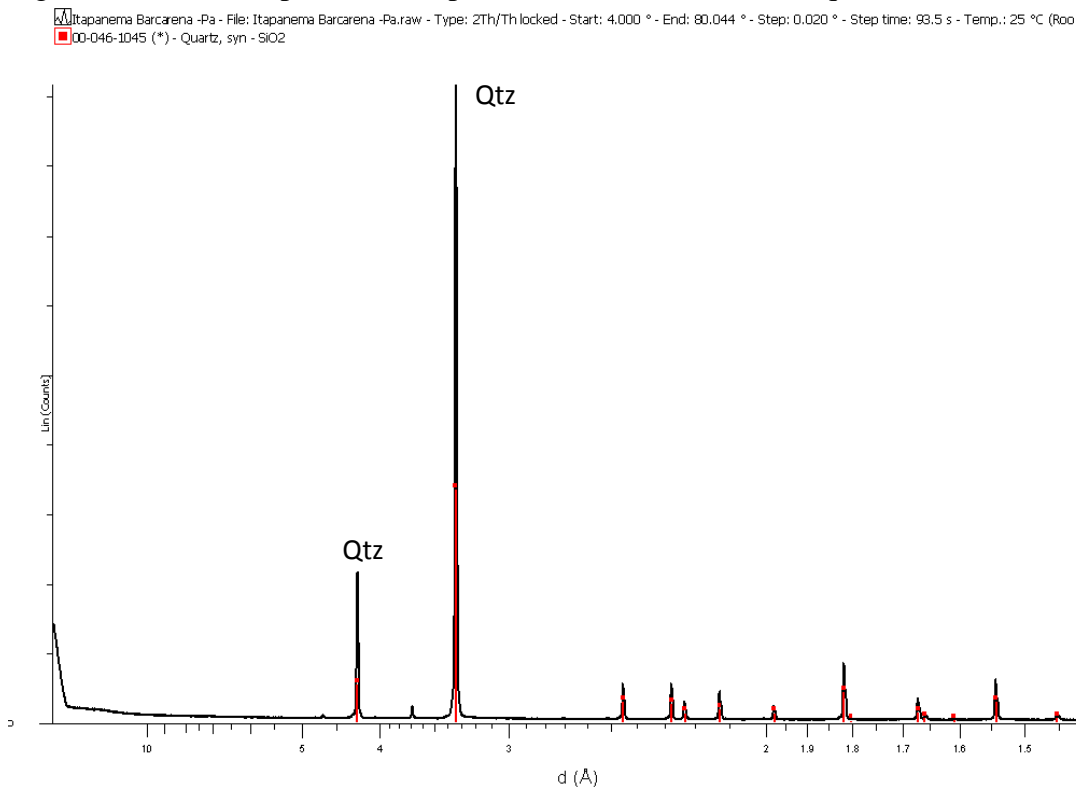
Fonte: Renata Barbosa.

Figura 25 – DRX do ponto P2 (Conde) com abundância em quartzo.



Fonte: Renata Barbosa.

Figura 26 – DRX do ponto P3 (Itupanema) com abundância de quartzo.



Fonte: Renata Barbosa.

6.2.4 MEV do sedimento de fundo

A Figura 27 mostra a imagem de duas espécies de fitoplâncton no sedimento do ponto P1 (rio Tucumanduba) obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura. O MEV revelou a carapaça fossilizada de fitoplâncton que segundo a chave de classificação de Round (1965), essas algas são da classe Bacillariophyta (diatomáceas).

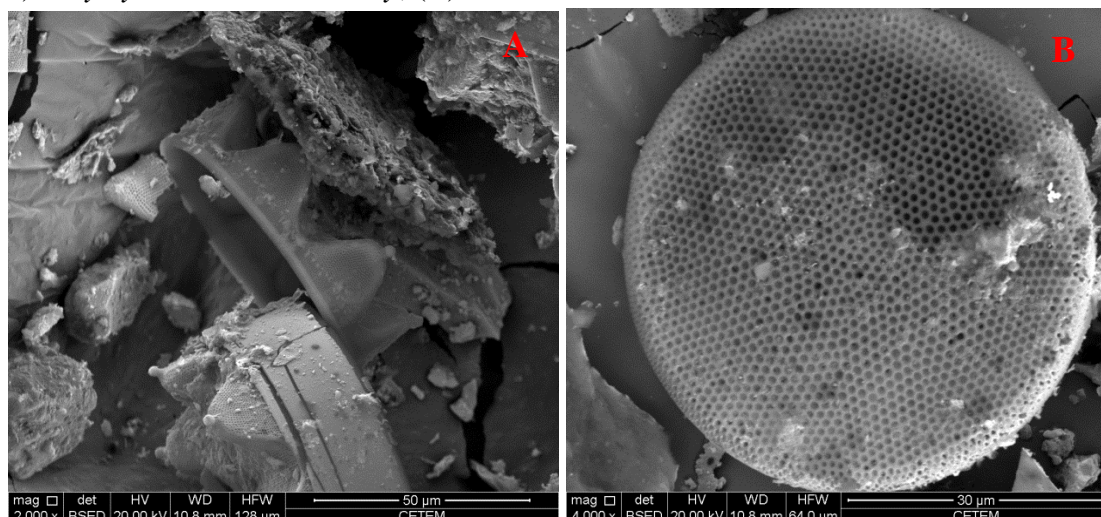
Essas microalgas que habitam a zona costeira e que se desenvolve na zona eutrófica (BRANDINI et al. 1998). Essas diatomáceas são organismos unicelulares, a maioria habita os mares, mas algumas habitam a água doce e salobra. Estas são cobertas por uma carapaça, a frústula, constituída por SiO₂ (sílica) e são importantes componentes do fitoplâncton (BICUDO, 2005). Essa sílica contida na carapaça é importante, pois com a morte dessas diatomáceas o SiO₂ retorna ao sedimento e ficará biodisponível possibilitando dinâmica aquática.

A alga da espécie *Polymyxus coronalis* Bailey (figura 26A) e *Coscinodiscus oculus iridis* (Figura 26B) são verificadas nas amostras de fitoplâncton no sedimento do ponto P1.

Alguns trabalhos na região identificaram o mesmo grupo de diatomáceas no rio Tucumanduba presentes no rio Pará. Ribeiro, Senna e Torgan (2008) encontraram 58 espécies e entre elas as mesmas encontradas no rio Tucumanduba. Vilhena (2014) também identificou um total de 60 espécies em amostras de sedimento do rio Pará, que era dominada por diatomáceas, tanto em termos de número de espécies e densidade, em especial para a espécie *Normanii actinocyclus*, *Aulacoseira granulata*, *Coscinodiscus rothii* e *Coronalis polymyxus*, os quais são indicadores de ambientes salobros.

As diatomáceas possuem uma ampla distribuição e são de extrema importância na dinâmica do sistema aquático tanto de água doce quanto salgada. Isso se deve a interação no ciclo do Si dissolvida na água, e a participação nos processos de biomineralização dos sedimentos lamosos (MANN, 2001).

Figura 27 – Identificação de diatomáceas preservadas na amostra de sedimento de P1. (A) *Polymyxus coronalis* Bailey; (B) *Coscinodiscus oculus iridis*.



Fonte: Renata Barbosa.

6.3 CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM ALGAS

Os resultados mostrados na Tabela 8 são referentes à análise de metais nas amostras de fitoplâncton. Foram avaliados os seguintes metais: alumínio, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, magnésio, chumbo, zinco e enxofre.

Tabela 8 - Resultados das concentrações de metais em fitoplâncton (ppm)

Pontos	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Pb	Zn	S
P1	3698	5496,5	<0,05	3,75	63,1	2,5	4846,5	795,5	2,10	15,5	2389
P4	23376,5	3117	<0,05	<0,05	46,3	<0,1	18375	1402,5	6,4	16,35	1889,5

Os valores de alumínio no ponto P4 (23376,5 ppm) são seis vezes maior que no ponto controle (P1), apesar nos baixos valores de Al verificados na composição da água e no sedimento das amostras na proximidade do ponto, ao contrário dos resultados encontrados em P1 que demonstram valores altos de Al no sedimento.

Os níveis de Ca (5496,5 ppm), Fe (4846,5 ppm) e Mg (7,15 ppm) em concentrações maiores em P1 devem ser provenientes da alta biodisponibilidade no sedimento e água verificados nos resultados das amostras nas tabelas 7 e 8, apresentando valores superiores desses elementos.

O Cd apresentou valores <0,05 ppm nas amostras dos dois pontos e as concentrações de cobalto (Co) são superiores em P1 (3,75 ppm) e menores em P4 (<0,05 ppm) este elemento não foi analisado nas amostras de água e sedimento. O cromo (Cr) foi um pouco maior em P1, mas não apresentaram grandes diferenças ao P4 (46,3 ppm). Os níveis de cobre no fitoplâncton foram elevados em P1 (2,5 ppm), comparado ao P4 (<0,1 ppm).

A concentração de chumbo (Pb) verificado nas amostras de microalgas de P1 (7,15 ppm) foi aproximado ao ponto P4 (6,4 ppm). Na análise de água os valores de Pb encontrados foram semelhantes aos outros pontos (<0,10 mg/L) e no sedimento este elemento não foi analisado. O Zn não apresentou grandes diferenças quanto a concentração entre os pontos, sendo um pouco maior em P4 (16,35 ppm) e o S (enxofre) apresentou altas concentrações em amostras coletadas no ponto P1 (2389 ppm) comparadas a P4 (1889,5 ppm).

Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Vilhena et al. (2014) onde as concentrações de metais se concentravam nessas microalgas por serem organismos base da cadeia trófica. A transferência de metais na cadeia alimentar até o acesso ao homem levantaram preocupações de muitos estudos ecológicos por causa de bioacumulação de materiais dissolvidos a partir de fontes alimentares (BLACKMORE E WANG, 2004; WANG, 2002).

6.4 CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM OSTRAS

Os resultados mostrados na Tabela 9 são referentes à análise de metais que podem ser verificados devido ao processo de bioacumulação nesse organismo.

Tabela 9 – Resultados das concentrações de metais em ostras *Paxyodon ponderosos* (ppm).

Pontos	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Pb	Zn	S
P1	1012,3	50682	<0,05	7,27	6,76	2,77	12597,3	1639,3	2,10	185	2547
P2	2186,5	13996	<0,05	40,8	8,15	4,75	10233,5	803	0,9	172	3655,5
P3	1905	11982	<0,05	19,65	6,2	<0,1	9599,5	725	3,95	154,5	3501,5

Verificou-se que a concentração de Al é muito maior no ponto P2 (2186,5 ppm) e P3 (1905 ppm) do que no ponto P1 (1012,3 ppm). Pode-se inferir com esses valores é que a concentração de alumínio no sedimento de P1 é devido à composição da área ser mais rica em argilominerais, onde este possui biodisponibilidade desse elemento. Já nos pontos P2 e P3 esse sedimento possui características predominantemente de silte e areia fina, ou seja, menor biodisponibilidade desse e de outros elementos químicos.

Observa-se que o P2 e P3 apresentam baixa concentração de alumínio nas amostras de água do rio e amostras de sedimento, assim os altos valores de alumínio encontra-se na cadeia trófica. O fitoplâncton agrega esse Al a sua estrutura através de seus processos fisiológicos e este elemento passa através dos níveis tróficos, bioacumulando-se em organismos, como a ostra *Paxyodon ponderosos*, que são seres filtradores que tem como seu principal alimento, o fitoplâncton.

Esses resultados sugerem que a origem desse alumínio em P2 e P3 é de origem externa, provenientes de esgoto doméstico, refinaria de alumina, usinas de pigmentos e portos situados no entorno da área estudada.

Os níveis de Ca (50682 ppm), Fe (12597,3 ppm) e Mg (1639,3 ppm) em concentrações maiores em P1 devem ser provenientes da biodisponibilidade no sedimento e água verificados nos resultados das amostras nas tabelas 7 e 8, apresentando valores superiores desses elementos disponíveis no meio.

O Cd apresentou valores $<0,05$ ppm em todos os pontos e as concentrações de cobalto (Co) são superiores em P2 (40,8 ppm) e menores em P1 (7,27 ppm) este elemento não foi analisado nas amostras de água e sedimento. O cromo (Cr) também foi um pouco maior em P2, mas não apresentaram grandes diferenças entre os outros pontos. Os níveis de cobre foram elevados em P2 (4,75 ppm), mas em P3 ($<0,1$ ppm) foi menor que no ponto controle.

A concentração de chumbo (Pb) verificado nas ostras de P1 (2,10 ppm) foi semelhante comparado a P2 (0,9 ppm) e P3 (3,95 ppm). Na análise de água os valores encontrados foram semelhantes aos outros pontos ($<0,10$ mg/L) e no sedimento este elemento não foi analisado. O Zn não apresentou grandes diferenças quanto a sua concentração entre os pontos, sendo um pouco maior em P1 (185 ppm) e o S (enxofre) apresentou maiores concentrações em amostras coletadas no ponto P2 (3655,5 ppm) e P3 (3501,5 ppm).

As elevadas concentrações de metais no sedimento bioacumulam no fitoplâncton devido sua alimentação (animais filtradores) passando de uma cadeia trófica a outra. Por está razão esses organismos têm sido utilizados em estudos ambientais para medir as concentrações de metais (DASKALAKIS, 1996). As ostras de *P. ponderossus* são enriquecidas em P, Mn, Fe, Co, Al, As, Cd, Ba e Pb em relação a outros bivalves de diferentes famílias (SILVA et al., 2011).

6.5 CARACTERÍSTICAS DA LAMA VERMELHA

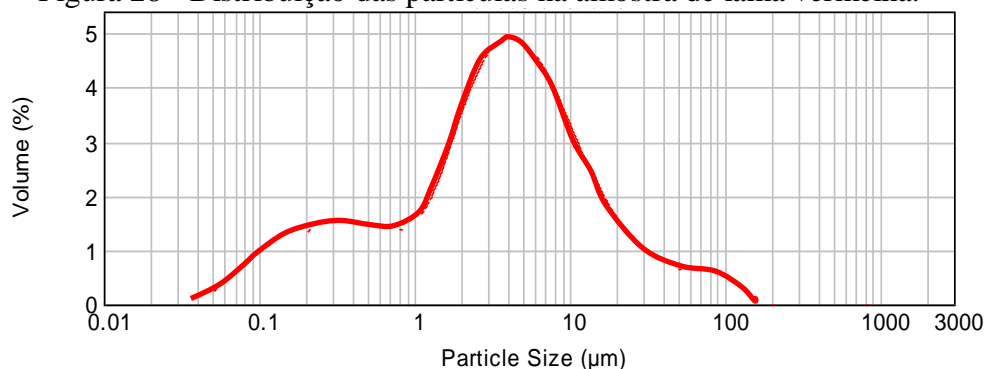
Foi feita a análise granulométrica dos finos de lama vermelha através de difração a laser para a determinação dos tamanhos das partículas.

Os resultados mostrados na Figura 28 indicam que aproximadamente 90% das partículas têm diâmetro médio menor que 19,23 μm , acerca de 3,6 μm , ou seja, a maior parte da amostra é composta por partículas finas fazendo com que o material tenha grande capacidade de reter água e que possa ser usado no tratamento por flotação de ar dissolvido (FAD).

Amostras de lama vermelha da região de Alumínio – SP apresentaram características semelhantes a Antunes, Conceição e Navarro (2011), com diâmetros na faixa de 0,05 mm a 0,002 mm, enquadrando-se como um material franco-argilo-siltoso, que apresenta coesão mesmo a seco, porosidade muito pequena, intenso fenômeno de capilaridade, alguma plasticidade e existência do fenômeno de adsorção.

Assim, a lama vermelha é conhecida como um material extremamente fino em termos de distribuição de tamanho de partículas, tendo uma média de tamanho de partícula <10 μm , o que torna difícil para precipitar, onde muitos compostos orgânicos ou inorgânicos tem que ser adicionado para a sua separação (SNARS E GILKES, 2009).

Figura 28 - Distribuição das partículas na amostra de lama vermelha.



Fonte: Renata Barbosa.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da análise química da LV. Percebe-se que esta apresentou maiores concentrações de Na_2O (13,7%), SiO_2 (17,7%), TiO_2 (6,00%), Fe_2O_3 (28,7%) e Al_2O_3 (22,6%). A caracterização da lama vermelha produzida por indústria do Estado do Maranhão também apresentou elevados teores de Fe_2O_3

(31,22%) e Al_2O_3 (20,77%) na composição de mais de 50% também compõem metade do rejeito (MERCURY ET AL., 2010).

Tabela 10 – Composição química da lama vermelha.

Componentes químicos	Concentração %
Na_2O	13,07
SiO_2	17,7
P_2O_5	0,12
SO_3	0,20
K_2O	0,31
CaO	1,2
TiO_2	6,00
MnO	0,15
Fe_2O_3	28,7
ZnO	0,01
SrO	0,01
ZrO_2	0,78
Cl	0,09
Cr_2O_3	0,04
Nb_2O_3	0,02
PbO	0,1
HfO_2	0,21
Al_2O_3	22,6
PPC*	8,8

*P.P.C.: perda por calcinação

Resultados semelhantes quanto a predominância de Fe_2O_3 foram encontrados no trabalho de Antunes et al (2011) em que uma amostra de LV produzida no estado de São Paulo apresentou metade da massa do rejeito composta por óxido de alumínio e ferro. Sushil e Batra (2007), também encontraram composições químicas semelhantes

tendo o Fe_2O_3 como principal constituinte da lama vermelha em várias localizações, como Turquia, Índia, Austrália, entre outros países, podendo apresentar concentrações químicas variadas devido à origem da bauxita e seu processo de refino.

Esses trabalhos trazem informações importantes quanto à composição e concentração química no rejeito, gerando informações acerca da possibilidade de reaproveitar os minerais de interesse.

Vários estudos vêm mostrando a possibilidade de utilização desse resíduo a exemplo de Bitencourt et al. (2012) que estudaram a utilização da lama vermelha na fabricação de cerâmicas, visando principalmente a indústria da construção civil. Silva Filho et al. (2008) apresentaram resultados animadores para a remoção de corante da indústria têxtil. Outro trabalho de Silva Filho et al. (2007) apresenta diversas alternativas de uso da lama na indústria, na agricultura e no tratamento de esgoto. Além desses, existe estudos que utilizam a lama vermelha como um agente para a remoção de poluentes e imobilização em fases líquida e sólida tornou-se o foco de muita pesquisa nova descrita por Liu, Naidu e Ming (2011).

6.6 EFLUENTES TRATADOS

Os testes contidos na tabela 11 foram avaliados no experimento 1 quanto a sua eficiência na remoção de sólidos ($\eta\%$) e menor turbidez, os melhores resultados foram selecionados e enviados ao LECOMIN para os testes ecotoxicológicos do efluente tratado.

São 14 ensaios com diferentes concentrações de floculante (Nalco), coagulante (FeCl_3) e razão de reciclo. Neste experimento foi usado floculante na câmara de saturação na mesma proporção de concentração de floculante utilizado no efluente tratado, além disto, foi utilizada uma amostra de efluente não tratado para a realização do teste ecotoxicológico, para ser utilizado como ensaio “em branco” para efeito de comparação na eficiência da FAD. O fósforo total (PT), sólidos totais (ST) e o pH também foram avaliados quanto a sua qualidade para reuso ou descarte.

Tabela 11 – Planejamento experimento 1: eficiência do processo da FAD.

Tratamentos	Fósforo Total (mg/L)	Sólidos Totais (mg/L)	Turbidez (NTU)	η_c (%)	pH estável
Branco	2,99	3379	3582,5	-	12,1
T - 1	0,03	1517	105	93,4	8,6
T - 2	<0,02	1242	12,8	99,2	8,6
T - 3	0,05	1528	140	98,8	8,3
T - 4	<0,02	1215	9,92	95,8	8,0
T - 5	0,12	1519	222,5	89,3	8,4
T - 6	0,05	1240	35,9	98,2	8,6
T - 7	0,07	1535	83,1	94,4	8,7
T - 8	<0,02	1269	8,21	99,4	8,6
T - 9	0,06	1410	23,85	98,7	8,0
T - 10	<0,02	1356	17,6	98,7	8,2
T - 11	0,03	1434	41,55	97,5	8,3
T - 12	0,91	1935	-	55,6	12,1
T - 13	1,00	1915	-	56,5	12,0
T - 14	1,06	1916	-	45,9	12,1

O tratamento “Branco” mostra a qualidade inicial do efluente com turbidez (3582.5 NTU), PT (2,99 mg/L), ST (33,79 mg/L) e pH inicial de 12,1, ou seja, altamente alcalino e por possuir partículas extremamente finas a sua decantação é lenta possibilitando uma alta turbidez no efluente. A maioria dos resultados do tratamento por FAD apresentou eficiência na remoção de sólido maior que 90%, sendo que dos 14 testes com pH regulado para 7, apenas o T-5 (89,3%) apresentou resultado menor que 90%.

Notou-se para os ensaios, de T-1 a T-11, que embora o pH do efluente tenha sido ajustado para valores bem próximos de 7, esta variável sofre acréscimo ao longo do tempo. Dessa forma, foi feito um monitoramento do pH do efluente tratado por 96 horas e este atingiu a estabilidade em torno de 8,3 em todos os experimentos.

Os três melhores ensaios foram escolhidos quanto aos resultados da turbidez e da eficiência de remoção dos sólidos. O tratamento T-2 apresentou resultado de

eficiência (99,35%), turbidez de 12,8 NTU e pH de 8,6. O PT (<0,02 mg/L) e ST (1242 mg/L) apresentaram resultados satisfatórios condizentes com a eficiência do processo.

O tratamento T-4 alcançou turbidez de 9,92 NTU, pH estável em 8,0, PT (<0,02 mg/L) e melhores resultados quanto ST (1215 mg/L) resultados um pouco melhores que T-2, apesar da eficiência não ser umas das melhores (95,8%). Os dois tratamentos têm em comum uma maior razão de reciclo (+1) e a concentração de coagulante (-1), o que os difere é quanto à concentração de floculante, pois em T-4 (+1) a concentração é maior que T-2 (-1).

As maiores valores das variáveis Cf, Cc e Rr foram utilizados no ensaio T-8, o qual apresentou melhor resultado quanto a turbidez (8,21 NTU), o pH estável em 8,6, PT (<0,02 mg/L), ST (1269 mg/L) e sua eficiência na remoção de sólidos foi de 99,4% tão eficiente quanto T-2 (99,35%).

Os tratamentos T-1 (93,4%), T-5 (89,3%) e T-7 (94,4%) apresentaram percentagens menores quanto à eficiência de remoção assim como valores de turbidez maiores (105 NTU; 222,5 NTU e 83,1 NTU respectivamente), esses ensaios apresentam em comum uma razão de reciclo menor (-1). O T-3 apresentou bom resultado de remoção (98,8%), mas o valor de turbidez alto (140 NTU) semelhante aos tratamentos com razão de reciclo -1.

Os ensaios T-9, T-10 e T-11 são referentes à triplicata no ponto central, utilizadas para o cálculo do erro experimental. O ponto central de planejamento dos experimentos tem nível zero nas três variáveis, e foram obtidos resultados satisfatórios quanto à eficiência da remoção de sólidos 98,7%, 98,7% e 97,5% respectivamente. Em relação à turbidez esses valores foram de T-9 (23,85 NTU), T-10 (17,6 NTU) e T-11 (41,55 NTU).

Os testes T-12 (55,6%), T-13 (56,5%) e T-14 (45,9%) apresentaram baixa eficiência na remoção de sólidos, pois o pH desse efluente permaneceu em torno de 12. A baixa eficiência nesses ensaios se deve a influência que o pH exerce sobre a dissociação e adsorção dos reagentes em meio de alta basicidade (alcalinos). Os demais itens avaliados como PT e ST apresentaram resultados condizentes com o percentual da eficiência na remoção dos sólidos, ou seja, valores altos comparados com os demais tratamentos.

Comparando os resultados obtido no experimento 1, podemos concluir que a razão de reciclo maior aumenta a eficiência do processo devido ao maior número de microbolhas dispersas no efluente, aumentando assim a superfície de aderência

partícula-bolha. Os melhores resultados verificados quanto a turbidez apresentaram valores de fósforo total <0,02 mg/L, assim como menores e semelhantes concentrações de sólidos totais (1242 mg/L, 1215 mg/L e 1269 mg/L).

De acordo com a regulamentação ambiental brasileira (CONAMA 430/2011) que determina os limites para descarte de efluente o pH deve ser entre 5 a 9 e a turbidez seja menor que 40 NTU. Os efluentes gerados nos ensaios T-2, T-4, T-6, T-8, T-9 e T-10 estão dentro do limite permitido pelo CONAMA. As condições experimentais que permitiram os melhores resultados nos ensaios foram a razão de reciclo no nível 0 e +1 e a concentração de floculante também nos níveis 0 e +1.

Na Tabela 12 apresentada a seguir mostra a comparação entre os resultados dos ensaios onde foi separado o teste com Nalco adicionados na câmara de saturação (1F, 2F, 3F e 4F) e sem Nalco na câmara de saturação (1, 2, 3 e 4).

Os resultados com a razão de reciclo maior (+1) e com concentração de floculante maior (+1) apresentaram melhor desempenho na remoção de sólidos do efluente tratado. A maioria apresentou eficiência de remoção de sólidos acima de 95% (E-2, E-1f, E-2f, E-4 e E-4f) e o que podemos perceber comparando esses resultados com a Tabela 4 é que a razão de reciclo novamente é tão importante quanto à adição de floculante a câmara de saturação. Provavelmente, a maior concentração de floculante, levou à formação de uma espuma mais estável, promovendo um aumento nas características hidrófobas dos flocos (OLIVEIRA E RUBIO, 2012).

Tabela 12 – Planejamento experimento 2: eficiência no processo da FAD comparando ensaios com e sem floculante na câmara de saturação.

Ensaio	Fósforo Total (mg/L)	Sólidos Totais (mg/L)	Turbidez (NTU)	η_c (%)	pH estável
E-1	0,13	1573	208	84,4	8,1
E-2	<0,02	1235	15,5	98,2	8,1
E-1f	0,05	1528	140	98,8	8,3
E-2f	<0,02	1215	9,92	95,8	8,0
E-3	0,48	1801	439,5	76,9	8,1
E-4	<0,02	1269	23,1	97,5	7,8
E-3f	0,07	1535	83,1	94,4	8,7
E-4f	<0,02	1269	8,21	99,4	8,6

Outros trabalhos utilizando da FAD vêm mostrando eficiência quanto à remoção de contaminantes ou na recuperação de minerais de interesse em efluentes industriais como descritos por Couto et al. (2008) tendo como objetivo otimizar o processo de flotação por ar dissolvido para reduzir concentração de sólidos em suspensão, tais como produtos químicos residuais do processamento mineral águas residuais de beneficiamento. Capponi et al. (2006) utilizou para a remoção de vários metais (Cu, Ni, Pb, etc) e íons molibdato presentes no efluente sintético.

Estudos acerca do uso de FAD no tratamento de efluente no processo do refino da bauxita são escassos, não foram encontrados dados para comparação. O método de tratamento de água utilizado na usina de beneficiamento da bauxita é o tradicional de acordo com Aldi (2009), onde seus resultados no tratamento do efluente apresentaram valores adequados com a norma de descarte, onde a turbidez atingem normas internas da usina de 20 NTU e pH entre 7,5 – 8,5.

Assim os resultados dos experimentos mostraram que o tratamento do efluente gerado no processo de refino da bauxita através da FAD é eficiente, podendo ser considerado um tratamento alternativo para o descarte adequado do efluente tanto quanto para sua possível reutilização no processo industrial.

6.7 TESTES ECOTOXICIDADE DO EFLUENTE TRATADO POR FAD

A Tabela 13 apresenta os parâmetros físico-químicos medidos antes e depois dos ensaios. Em muitas amostras (águas superficiais e efluentes tratados) nos dois tipos de ensaios (agudos e crônicos) realizados o pH de início e final estiveram dentro da neutralidade, porém, nos pHs finais dos ensaios crônicos das amostras de água e para o tratamento T-4 os pHs finais estavam básicos. Os valores de OD apresentaram-se na faixa de 5,33 – 14,28 mg/L.

Nos ensaios de toxicidade aguda com as águas do rio Pará, com *D. similis* (Tabela 14), não se observa toxicidade aguda em nenhum ponto de coleta. Já os ensaios crônicos de longa duração com a alga *P. subcapitata* foi observada toxicidade crônica nos pontos Ab-P1-Mb (controle), Ba-P3-Ma e Mb e Ba-P4-Mb, mostrando que o ponto Ba-P3 é tóxico indiferentemente da maré e que nos outros pontos a toxicidade é influenciada pela maré, sendo a maré baixa mais tóxica. O ponto Ba-P2 não apresenta toxicidade em nenhuma maré.

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos medidos antes e após os ensaios
(continua)

Organismo	Pontos e Tratamentos	Parâmetros			
		pH		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Início	Final	Início	Final
<i>P. subcapitata</i>	Controle	7,82	10,69	9,06	9,59
	Ab-P1-Ma	7,61	10,69	11,23	9,74
	Ab-P1-Mb	7,86	10,61	10,01	8,78
	Ba-P2-Ma	7,25	10,61	10,56	9,72
	Ba-P2-Mb	7,75	10,55	10,60	9,96
	Ba-P3-Ma	7,98	10,77	10,76	9,53
	Ba-P3-Mb	7,15	10,57	10,91	10,01
	Ba-P4-Ma	7,08	10,83	10,78	9,26
	Ba-P4-Mb	7,06	10,69	11,47	9,66
	T2				
	Controle	7,67	NM	6,09	NM
	3%	7,62	NM	6,42	NM
	6%	7,61	NM	6,44	NM
	12%	7,57	NM	6,47	NM
	25%	7,7	NM	6,73	NM
	50%	7,7	NM	7,04	NM
	100%	7,77	NM	5,98	NM
	T4				
	Controle				
	T4	7,3	10,37	9,44	7,57
	3%	7,35	10,34	8,25	7,63
	6%	7,46	10,26	8,1	7,83
	12%	7,5	10,54	8,38	7,68
	25%	7,54	10,47	8,86	8,39
	50%	7,67	10,25	8,17	8,49
	100%	7,65	10,27	7,53	8,19
	T8				
	Controle				
	Controle	7,34	NM	11,01	NM
	3%	7,65	NM	10,51	NM
6%	7,45	NM	10,39	NM	
12%	7,32	NM	10,78	NM	
25%	7,44	NM	9,98	NM	
50%	7,57	NM	9,38	NM	
100%	7,68	NM	7,0	NM	

Tabela 13 – Parâmetros físico-químicos medidos antes e após os ensaios
(conclusão)

Organismo	Pontos e Tratamentos	Parâmetros			
		pH		Oxigênio dissolvido (mg/L)	
		Início	Final	Início	Final
<i>D. similis</i>	Controle	7,49	7,74	8,28	5,63
	Ab-P1-Ma	7,65	7,79	8,86	5,66
	Ab-P1-Mb	7,19	7,63	8,54	6,11
	Ba-P2-Ma	7,13	7,54	8,95	5,62
	Ba-P2-Mb	7,07	7,46	8,91	5,23
	Ba-P3-Ma	6,95	7,42	9,05	5,66
	Ba-P3-Mb	6,99	7,4	9,22	5,26
	Ba-P4-Ma	6,97	7,42	8,86	5,94
	Ba-P4-Mb	6,9	7,44	8,85	5,93
	T2				
	Controle	7,07	6,41	6,43	12,64
	3%	7,14	6,79	6,97	13,07
	6%	7,1	5,76	7,03	14,07
	12%	7,1	7,26	7	13,3
	25%	7,32	7,5	6,79	13,01
	50%	7,52	7,67	7,04	13,2
	100%	7,54	7,98	6,99	10,64
	T4				
	Controle	7,07	6,41	6,43	12,64
	3%	7,19	7,36	6,84	13,9
	6%	7,08	7,29	7,03	13,02
	12%	7,19	7,37	7,03	14,46
	25%	7,3	7,55	6,85	13,61
	50%	7,44	7,89	7,08	13,42
	100%	7,55	8,2	6,83	12,77
	T8				
	Controle	7,07	6,41	6,43	12,64
	3%	7,26	7,49	5,33	13,72
	6%	7,18	7,43	5,66	13,44
	12%	7,38	7,52	5,92	14,28
25%	7,5	7,57	6,27	14,04	
50%	7,68	7,88	6,61	14,18	
100%	7,93	8,2	6,41	12,31	

Nota: Ab = Abaetetuba; Ba = Barcarena; P = ponto; Ma = maré alta; Mb = maré baixa; T = tratamento por FAD; NM = não medido.

Tabela 14 - Toxicidade das águas do rio Pará apresentada para o microcrustáceo *D. similis* e para alga *P. subcapitata*.

Organismos / Efluente	<i>D</i>	<i>P</i>
Ab-P1-Ma	NT	NT
Ab-P1-Mb	NT	T
Ba-P2-Ma	NT	NT
Ba-P2-Mb	NT	NT
Ba-P3-Ma	NT	T
Ba-P3-Mb	NT	T
Ba-P4-Ma	NT	NT
Ba-P4-Mb	NT	T

$p \geq 0,05$; *D.* = *D. similis* (ensaio agudo); *P.* = *P. subcapitata* (ensaio crônico); NT= não toxico, T = toxico, - = pontos sem resultados até o momento ou sem amostragem.

Os resultados indicam que um dos pontos mais próximos da usina de beneficiamento da bauxita (Ba-P3) apresenta contaminação com efeito crônico sub-letal sobre a biota aquática e, aparentemente, a dinâmica das marés não dispersa os poluentes descartados. O efeito crônico observado em maré baixa na área controle (Ab-P1) e na distante da usina (Ba-P4) pode ser decorrente do acúmulo de contaminantes no sedimento ou diminuição da dispersão neste período.

Nos ensaios de toxicidade aguda realizados com os efluentes de lama vermelha tratados por flotação por ar dissolvido (FAD) (Tabela 15), observa-se que todos os tratamentos com efluente 100% apresentaram toxicidade aguda, ou seja, quando não há diluição da amostra. Nos ensaios crônicos com a alga *P. subcapitata* (Tabela 15) verifica-se que somente o tratamento T2 com o efluente 100% apresenta toxicidade crônica.

Esses bioindicadores são importantes para o monitoramento e avaliação da qualidade da água. Tendo como principais objetivos identificar os riscos associados a uma determinada substância e determinar em quais condições de exposição esses riscos são induzidos (JAMES, ROBERT e WILLIAMS, 2000).

O uso da alga como um dos organismos-teste é de extrema importância, no estudo desenvolvido por Reginato (1998), a alga se destaca por sua grande sensibilidade a alterações ocorridas no meio ambiente e seu ciclo de vida relativamente curto, o que possibilita a observações de efeitos tóxicos em várias gerações em testes realizados em

efluente de processos industriais. Castilho et al. (2011) também utilizou testes ecotoxicológicos para avaliar a qualidade do efluente gerados no beneficiamento do carvão mineral.

Os resultados dos tratamentos do efluente gerados através do refino da alumina utilizando a FAD apresentaram resultados que demonstraram a eficiência desse processo, e seus potenciais de utilização para a melhora dos efluentes descartados em corpos receptores.

Tabela 15 - Toxicidade dos efluentes tratados da Lama vermelha e suas diluições, para o microcrustáceo *D. similis* e para a alga *P. subcapitata*.

Organismos	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>P</i>
% diluição / tratamento	3%		6%		12%		25%		50%		100%	
T2	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	T	T
T4	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	T	NT
T8	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	T	NT

$p \geq 0,05$; *D.* = *D. similis* (ensaio agudo); *P.* = *P. subcapitata* (ensaio crônico); NT= não toxico, T = toxico, - = pontos sem resultados até o momento ou sem amostragem.

7 CONCLUSÕES

Buscou-se no presente estudo avaliar a eficiência do tratamento de afluentes gerado na indústria de refinamento de alumina através da Flotação por Ar Dissolvido (FAD). O rejeito do processo do refino foi caracterizado (lama vermelha), além da caracterização da área nas proximidades da refinaria, localizada em Barcarena (PA) através de amostras de água, sedimento, fitoplânctons e ostra do rio Pará. Os efluentes da FAD e as amostras de água foram testadas quanto sua ecotoxicidade para avaliação de sua qualidade. Os resultados verificados foram os seguintes:

- Foram verificadas concentrações de cromo na água do rio Pará acima do permitido na legislação;
- O sedimento do leito do rio tem baixa biodisponibilidade devido a suas características de silte e areia fina, e é composto principalmente por quartzo;
- Os fitoplânctons e as ostras coletadas na proximidade da refinaria apresentaram altos níveis de alumínio comparados com o ponto controle, assim como a concentração de outros elementos químicos (Ca, Co, Cu, Mg e S);
- A lama vermelha é constituída de partículas finas com composição química de 50% de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , assim como verificadas em outros trabalhos;
- Os testes da FAD apresentaram resultados satisfatórios com eficiência na remoção de sólidos chegando a atingir 99%;
- A turbidez atingiu valor abaixo, 8,21 NTU, do exigido pela legislação pela legislação brasileira que é de <40 NTU;
- A razão de reciclo e a concentração de floculante mostraram-se variáveis importantes nos experimentos, apresentando melhores resultados na eficiência na remoção de sólidos;
- Os testes ecotoxicológicos agudos e crônicos mostraram resultados satisfatórios da eficiência no tratamento de efluente utilizando a FAD.

Espera-se que esse estudo contribua para o conhecimento científico, podendo servir como uma alternativa para o tratamento de efluentes da indústria de alumina, pois apresentou resultados importantes que podem melhorar a qualidade da água descartada ou reutilizar essa água no processo industrial, promovendo redução no consumo de água nova e nos riscos ambientais e aumento na sustentabilidade no processo produtivo do alumínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Anuário estatístico ABAL 2008**. São Paulo: ABAL, 2009.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas** – ABNT NBR 12.713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* sp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, ABNT. p. 23. 2009.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas** – ABNT NBR 12.648. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, ABNT. p. 28. 2011.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas** – ABNT NBR 9898/. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, ABNT. p. 17. 1987.

ALDI, J. **Achieving excellence in liquid effluent treatment at Alunorte**, Light Metals, TMS – The mineral, metals and materials society, 2009. pp. 21-24.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA (ANA-BRASIL). **A gestão dos recursos hídricos e a mineração**. Instituto Brasileiro de Mineração. Brasília: ANA, 2006. 334 p.

ALUNORTE - Alumina do norte do Brasil S/A. **Relatório da administração no ano de 2004**. Disponível: <http://www.alunorte.net>. Acesso em: 11/11/2012.

ANTUNES, M. L. P., CONCEIÇÃO, F. T. & NAVARRO, G. R. B. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações**. Proceedings in 3rd International Workshop/Advances in Cleaner Production - São Paulo, Brazil, 2011. (electronic edition).

BARBATO, C. N., FRANÇA, S. C. A, NELE, M. **Influence of solids concentration, particle size distribution, pH and temperature on Yield stress of Bauxite pulp**. TMS-Light Metals, 2011. v.1, p.19-24.

BARRETO, M. L. **Mineração e desenvolvimento sustentável: Desafios para o Brasil**. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2001. 215 p.

BEZERRA, F. H. R., AMARO, V. E., VITA-FINZI, C., SAADI, A. **Pliocene-quaternary fault control of sedimentation and coastal plain morphology in NE Brazil**. Journal of South American Earth Sciences. Amsterdam, v. 14, p. 61-75, 2001.

BICUDO. C. E. M. **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil**. Chave para identificação e descrição. Editora Rima. São Carlos, 2005. 508p.

BITENCOURT, C. S., TEIDER, B. H., GALLO, V., PANDOLFELLI, C. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**. Cerâmica, vol 58, n° 345. São Paulo Jan/Mar 2012. 20 – 28 p.

BLACKMORE, G. e W. X. WANG. **The transfer of cádmium, mercury, methilmercury ando zinc in na intertidal rocky shore food chain.** *Journal of experimental marine biology and ecology* 307, 2004. Pg. 91 – 110.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Manual prático de análise de água.** 2ª ed. rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2006. 146 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357 de 17 de Março de 2005.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>Acesso: 15/01/2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430 de 13 de Maio de 2011.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso: 18/04/2014.

BRANDINI, F. P.; LOPES, P.M.; GTSEIT, K. S.; SPACH, H. L.; SASSI, R. **Planctonologia na plataforma continental do Brasil: Diagnose, e revisão bibliográfica.** 1998. Programa REVIZEE/MMA/CIRM/FEMAR. 196p.

BRATBY, J. R. **Aplicação de Flotação a Ar Dissolvido no Tratamento de Água e Esgoto.** In: 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1983, Camboriú. Anais, 1983.

BRITO, A. **Em 5 anos, Pará deve ser líder em minérios.** *Jornal Folha de São Paulo*, São Paulo, 6 de Maio de 2012. Mercado, p. B1.

CAO, J. e ZHANG, W.X. **Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) With Nanoscale Iron Particle.** *Journal of Hazardous Materials*, B 132, pp. 213-219, 2006.

CAPPONI, F., SARTORI, M., SOUZA, M.L. & RUBIO J. **Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates.** *International Journal of Mineral Processing*, v.79, n.3, 2006. p.141–208.

CARISSIMI, E., RUBIO, J. **The Flocc Generator Reactor – FGR: a news basis for flocculation and solid-liquid se,paration.** *International Journal of Mineral Processing*, 75, p. 237-247, 2005.

CASTILHOS, Z. C., EGLER, S. G., COUTO, H. J. B, FRANÇA, S. C. A., RUBIO, J., PEREIRA, C. M. R., ARAÚJO, P. C. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes da indústria carbonífera.** *Série Tecnologia Ambiental. CETEM/MCTI*, 2011. p.75.

CECCHET, J. GOMES, B. M., COSTANZI, R. N., GOMES, S. D. **Tratamento de Efluente de refinaria de óleo de soja por sistema de flotação por ar dissolvido.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2010. v.14, n.1, p.81-86.

CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL). **Métodos de avaliação da toxidade de poluentes e organismos aquáticos.** *Cursos e Treinamentos. CETESB Volume I*, São Paulo, 2005. 312 p.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/34-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-das-%C3%81guas#aluminio>. Acesso em: 23/01/2014.

COUTO, H.J.B., FRANÇA, S.C.A., SANTOS, J.S. **Dissolved air flotation as an alternative treatment for coal wastewater**. In: Proceedings of VIII Procemin – International Seminar on Mineral Processing, Santiago (Chile), 2011.

COUTO, H. J. B., FRANÇA, S. C. A., SOUZA, N. A., NUNES, D. G. **The use of dissolved air flotation for recycling water in the mineral process industries**. IX Jornadas Argentins de Tratamientos de Minerale. San Juan, Argentina, 2008.

DASKALAKIS, K.D., 1996. **Variability of metal concentrations in oyster tissue and implications to biomonitoring**. Marine Pollution Bulletin 32, 794–801.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Economia Mineral do Brasil – 2009**. Brasília: DNPM, 2009. p.764.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Economia Mineral do Estado do Pará 2012**. Superintendência – Pará. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=7621. Acesso em: 30/06/2013.

EDZWALD, J. K. **Principles and applications of dissolved air flotation**. Water Science Technology, 1995. v. 31.

EMBRAPA-CPATU. **Documento, 36**, 1986. v.2, p.153-166.

EMBRAPA. **Levantamento de reconhecimento de Alta Intensidade dos Solos da folha de Marapani**. Boletim de pesquisa, 1997, n° 180. Estado do Pará, 53p.

FAIAL, K. C. F. **Avaliação físico-química e determinação de metais em Sedimento de fundo e água superficial do Rio Murucupi em Barcarena no estado do Pará**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, 2009.

FRANÇA, S.C.A., BRAGA, P.F.A., ALDI, J., MORAES, J., BORGES A. **Some aspects of tricalcium aluminate hexahydrate formation on the Bayer process**. In: Light Metals, 2010, Seattle-USA, p.63-66.

GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements, Butterworth Heinemann**; Oxford, 2ª ed., 1997, p. 216-277.

IBGE. **Divisão regional do Brasil em mesorregiões e microrregiões geográficas**. Rio de Janeiro, 1981. v.2. t.1.

IDESP - INTITUTO DE DESENVOLVIMENTO DO PARÁ. **Estatística Municipal de Barcarena, 2011**. Disponível em: www.idesp.pa.gov.br/paginas/.../EstatisticaMunicipal/pdf/Barcarena.pdf. Acesso em: 05/02/2013.

JAMES, R. C., ROBERT, S. M., WILLIAMS, P. L. **Em principles of toxicology: Environmental and Industrial Applications**. 2ª Edição. John Wiley & Sons: New York, 2000.

LI, L. Y. **A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings**. Waste management, 2001. n.21, pp. 525-534.

LIMA, W. N. e KOBAYASHI, C. N. **Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, Pa**. Geochimica Brasiliensis, v. 2, n.1, p.53-71, 1988.

LIMA, R. R.; TOURINHO, M. M.; COSTA, J. P. C. **Várzeas fluvio-marinhas da Amazônia brasileira – características e possibilidade agropecuárias**. 2 edição, 2001. LNEC. **Laboratório Nacional de Engenharia Civil**, 1970. E 239. Solos – Análise Granulométrica por peneiração úmida.

LIU, Y., NAIDU, R., MING, H. **Red mud as na amendment for pollutants in solid and liquid phases**. Geoderma, vol. 156, Issues 1- 2, jun, 2011.

MANN, S. **Biom mineralization. Principles and Concepts in Bionorganic Materials Chemistry**. New York, Oxford University Press. 2001, 198p.

MÁRTIRES, J. A. C. **Alumínio**. Sumário Mineral 2012, DNPM/MME, 2012.

MARTIZ, S. E. & MENDES, A. C. **Caracterização de depósitos sedimentares recentes da porção superior da Baía de Marajó (margem leste do estuário do Rio Pará, Amazônia)**. Pesquisas em geociências, 382: 168-180, maio/ago. 2011.

MARTORANO, L.G. et al., 1993. **Estudos climáticos do Estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thornthwhite, Mather)**. Belém, SUDAM/ EMBRAPA, SNLCS, 53p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010-2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral**. Perfil da Mineração da bauxita – Consultor Luiz Felipe Quaresma. Relatório Técnico 22, 2009.

MERCURY, J. M. R., GALDINO, L. G., VASCONCELOS, N. S. L. S., PAIVA, A. E. M., CABRAL, A. A., ANGÉLICA, R. S. **Estudos de comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha**. Revista Matéria, v. 15, n. 3, pp. 445 - 46, 2010.

MONTEIRO, M. A. **Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional**. Estudos avançados, vol.19, nº.53. São Paulo. Janeiro/Abril, 2005. Disponível: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-40142005000100012&script=sci_arttext&tlng=en. Acesso em: 12/01/2013.

OLIVEIRA, A. P., LUZ, A. B. **Recursos hídricos e tratamento de água na mineração**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

OLIVEIRA, C., RUBIO J. **A short overview of the formation of aerated flocs and their applications in solid/liquid separation by flotation.** Minerals Engineering, 2012. vol. 39, pp. 124-132.

OLIVEIRA, D. C. **Distribuição de metais pesados e isótopos de Pb em sedimentos de fundo do rio Murucupi-Barcarena-Pará.** Dissertação de mestrado, 2013.

PHIPPS, P. A. **Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems.** In: Effect of heavy metal pollution on plants. New York: Applied Science, 1981. p 1-54.
POPP, J. H. **Geologia Geral.** 6ª ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2010.

REESE, K. M., CUNDIFF, W.H. **In Aluminum production the first stage is Alumina.** Industrial and Engineering Chemistry, 1995. v.47, n.9, pp. 1672-1680.

REALI, M. A. P., MORUZZI, R. B., PATRIZZI, L. J. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Flotação por ar dissolvido aplicada na clarificação de águas que apresentam picos de turbidez.** ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

REGINATTO, V. **Avaliação do ensaio de toxicidade com alga *Scenedesmus subspicatus* para estudo de efluentes industrial.** Tese de doutorado. Universidade de Campinas, Brasil 1998.

RIBEIRO, SENNA E TORGAN. **Diatomáceas em sedimentos superficiais na planície de maré da praia de Itupanema,** Estado do Pará, Amazônia. Rodriguésia 59 (2): 309-324, 2008.

RODRIGUES, I. A. **Inventário Florístico em Áreas do Projeto ALBRÁS-ALUNORTE,** Barcarena-Pa, In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, 1., 1984, Belém.

RUBIO, J., TESSELE, F. **Floculación como processo de remoción de contaminantes: Avances e Aplicatines em La flotación por aire dissuelto.** Minerales, 2002. vol. 57, nº 243, p.21-28.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., DUTRA, A. J. B. **Bauxita.** In: Rochas e Minerais Industriais – Especificações e usos. CETEM/MCT, 2008. p. 311-337.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., LIS, F. F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.** Sampaio, J. A. Ed. Centro de Tecnologia Mineral- CETEM, Rio de Janeiro, 2010.

SANTO, B. A. **Recursos Minerais na Amazônia.** Estudos Avançados, vol.16 nº.45. São Paulo. Maio/Agosto, 2002. Disponível: <http://www.scielo.br/>. Acesso em: 08/04/2012.

SILVA FILHO, E. B., ALVES, M. C. M., MOTA, M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposições alternativas.** Revista Matéria, 2007. v.12, n.2, PP.322 – 338.

SILVA FILHO, E. B. e ALVES, M. C. M. **Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corante em efluentes têxteis**. Química nova, vol. 31, n.º. 5, 985 – 989, 2008.

SILVA, C. A. R. **Análise físico-química de sistemas marginais marinhos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

SISINNO, C. L. S. e OLIVEIRA-FILHO, E. C. **Princípios de Toxicologia Ambiental: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro. Interciência, 2013. 216 p.

SNARS, K., GILKES, R.J. **Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications**. Applied Clay Science, 2009. 46 (1), 13–20.

SUSHIL, S. & BATRA, V. S. **Catalytic applications of red mud, na aluminium industry waste: A review**. Center for Energy and Environment, TERI University, Darbari seth Block. 2007.

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA. **Industrial Inorganic Chemical And Products**. Willey-VCH: Weinheim, 1998, vol.1, 25 – 83.

VILHENA, M. S. P. **Bioindicadores ambientais: Fitoplâncton e ostras (*Crassostrea gasar* e *Paxyodon ponderrosus*) em estuários da costa norte do Brasil**. Tese de doutorado, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgoto** – 3 ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG, 2005. 452 p. Princípio do tratamento biológico de água residuárias; V1.

Wang, W.-X. **Interaction of trace metals and different marine food chains**. Marine Ecology Prog. Ser. 243, 2002. Pg. 295 – 309.

ZAGATTO, P. A. **Ecotoxicologia**. In: Bertoletti, E.; Zagatto, P. A. **Ecotoxicologia Aquática**. Editora Rima, 2006. 478p.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática princípios e aplicações**. 2ª. ed. São Carlos: Editora Rima, 2008. 486 p.

ZIDAN, P. M. **Utilização de ferro na remediação de água subterrânea contaminada por cromo hexavalente**. COPPE/UFRJ - Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2007 XII, 57.