

III-322 – CACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE LIXIVIADOS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

João Alberto Ferreira⁽¹⁾

D.Sc. em Saúde Pública pela ENSP - Fundação Oswaldo Cruz e M.Sc. em Engenharia Ambiental pelo Manhattan College, New York, USA. Professor Adjunto do Depto. de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – Faculdade de Engenharia - UERJ.

Daniele Maia Bila

Pós-doutora pela COPPE/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ e M.Sc. em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta do Depto. de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – Faculdade de Engenharia - UERJ.

Rafael Gundim Silva

Mestrando em Engenharia Ambiental – PEAMB/UERJ. Graduado em Tecnólogo em Gestão Ambiental pelo Centro Federal de Educação e Tecnológico Celso Suckow da Fonseca.

Endereço⁽¹⁾: Rua das Laranjeiras, nº 525, apto. 1102, Laranjeiras, Rio de Janeiro – RJ, CEP: 22240-002 - Brasil. Tel. +55 (21) 2557 – 9941 - e-mail: joaf@uerj.br

RESUMO

Embora haja, atualmente, grandes esforços no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de lixiviados, existe ainda pouco conhecimento sobre como a composição química dos lixiviados pode interferir nos processos de tratamento. Sendo assim, estudos que elucidem como a composição química do lixiviado pode influenciar os processos de tratamento são de extrema importância. Este estudo tem como principal objetivo ampliar o conhecimento sobre os lixiviados de aterros de RSU do Rio de Janeiro através da caracterização detalhada dos compostos orgânicos pelo fracionamento por membranas acoplado à determinação de parâmetros coletivos específicos (biodegradabilidade aeróbia e DQO inerte) e não específicos (parâmetros físico-químicos) e pela avaliação da toxicidade por meio de ensaios ecotoxicológicos. Os estudos de caracterização do lixiviado foram desenvolvidos com base na determinação da distribuição de massa molecular dos compostos orgânicos presentes no mesmo utilizando-se a técnica de fracionamento das amostras pela separação por membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) e pela caracterização das frações por parâmetros coletivos específicos (parâmetros físico-químicos) e não específicos (biodegradabilidade aeróbia e DQO inerte) e avaliação da toxicidade. Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com *Danio rerio* revelaram que o lixiviado investigado é bastante tóxico demonstrando a necessidade de aplicação de um tratamento que reduza essa toxicidade antes do descarte no ambiente. Neste estudo, o lixiviado bruto, mesmo após a remoção de amônia, continuou apresentando alta toxicidade, o que pode ser um indicio da presença de outras substâncias químicas tóxicas no lixiviado bruto. Nos ensaios de toxicidade acoplados ao fracionamento pelo processo de separação por membranas, observou-se que os valores de CL 50 aumentaram nas frações obtidas, indicando uma leve diminuição na toxicidade das amostras. Contudo, esses resultados demonstram a presença de outras substâncias tóxicas no lixiviado, o que deve ser mais investigado.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, Resíduos Sólidos Urbanos, Fracionamento por membranas, Toxicidade Aguda.

INTRODUÇÃO

Os lixiviados de resíduos sólidos urbanos (RSU) apresentam uma composição química bastante variável. Substâncias orgânicas e inorgânicas, produtos da biodegradação aeróbica e anaeróbica, além de metais pesados e substâncias oriundas da lixiviação dos resíduos sólidos podem estar presentes nessa matriz (KJELDSEN et al 2002). De uma maneira geral, os lixiviados de RSU apresentam alta concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, compostos recalcitrantes, toxicidade e compostos inorgânicos.

Por apresentar essa grande variabilidade em sua composição, não há uma simples e universal solução para o seu tratamento. Este deve ainda levar em conta a variação na composição do lixiviado com a idade do aterro. Sobre isso, a literatura relata que essa variação interfere fortemente nos processos de tratamento dos lixiviados.

Além da alta concentração de compostos recalcitrantes presentes no lixiviado, sua toxicidade é outro fator de grande importância. Isso se deve ao fato de que estes são lançados nos corpos receptores podendo causar vários danos aos organismos expostos, seja aos homens ou outros animais. A alta toxicidade apresentada pelo lixiviado tem sido relatada por muitos pesquisadores.

O lixiviado é um líquido altamente poluente e seu tratamento tem sido um desafio na engenharia sanitária em todo o mundo. Diversas alternativas de tratamento têm sido propostas no Brasil e no exterior, contudo, os resultados não têm sido satisfatórios.

Atualmente, muitos processos utilizados no tratamento do lixiviado são derivados do tratamento de esgotos domésticos ou efluentes industriais, ignorando a composição química distinta dos lixiviados. Na prática, observa-se uma baixa eficiência na maioria dos tratamentos de lixiviados.

A modelagem, a operação e a eficiência de muitos processos de tratamento de efluentes são baseadas no parâmetro físico-químico DQO, que tem sido muito usado como uma medida de quantificação de matéria orgânica. Contudo, de acordo com a literatura, no caso do lixiviado, este é um parâmetro crítico devido à grande contribuição de compostos inorgânicos no valor da DQO. Segundo a literatura (KYLEFORS et al., 2002), a interferência do material inorgânico no valor final da DQO de um lixiviado pode chegar a 1/3 desse valor. Isso tem sido um agravante no tratamento de lixiviados, visto que a composição química interfere fortemente na eficiência dos processos de tratamento.

Embora haja, atualmente, grandes esforços no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de lixiviados, existe ainda pouco conhecimento sobre como a composição química dos lixiviados pode interferir nos processos de tratamento.

O desenvolvimento de processos de tratamento de lixiviados de baixo custo e alta eficiência é ainda um dos desafios da mitigação dos impactos causados pelos aterros sanitários. Sendo assim, estudos que elucidem como a composição química do lixiviado pode influenciar os processos de tratamento são de extrema importância.

A caracterização com base na identificação dos compostos químicos específicos presentes numa matriz tão complexa como o lixiviado torna-se uma prática inviável devido às limitações das tecnologias de identificação existentes e os altos custos agregados. Sendo assim, por muito tempo, as matrizes líquidas complexas têm sido caracterizadas a partir de determinações de parâmetros físico-químicos muito utilizados na engenharia sanitária, que são parâmetros coletivos, tais como, DQO, DBO₅, COT, série sólidos, condutividade entre outros (LANGE & AMARAL., 2009).

Esses parâmetros coletivos não determinam a natureza química dos compostos químicos presentes nessa matriz. Não se podem conhecer, por exemplo, as características tóxicas, carcinogênicas ou a recalcitrância dessas substâncias, que são de suma importância seja para a compreensão dos fenômenos de remoção nos processos de tratamento, seja para a identificação dos impactos potenciais causados ao meio ambiente e aos organismos expostos.

Outra questão bastante importante de ser avaliada é que as diversas águas residuárias, em particular o lixiviado, mesmo quando adequadamente tratadas, apresentam níveis residuais de substâncias orgânicas e inorgânicas. Esses níveis residuais podem estar associados a substâncias inertes ou a substâncias que podem conferir toxicidade às mesmas e, portanto podem causar vários danos aos organismos expostos, seja aos homens ou outros animais.

Devido a isso, deve-se ter uma preocupação com essas substâncias remanescentes e, sobretudo, com o seu possível potencial de toxicidade. Assim, a incorporação da avaliação da toxicidade das águas residuárias é de grande importância na proteção dos ambientes aquáticos.

É crescente o interesse pela toxicidade como um parâmetro de controle, que, contudo, é ainda pouco regulamentada. O seu monitoramento ainda é exigido por poucas agências ambientais no Brasil (FATMA, 2002, FEEMA, 1990, CONSEMA, 2006, SÃO PAULO, 2000).

Visando atender a demanda de conhecimento sobre a composição química dos lixiviados de RSU que interfere fortemente na eficiência dos processos de tratamento, este estudo tem como principal objetivo ampliar o

conhecimento sobre os lixiviados de aterros de RSU do Rio de Janeiro através da caracterização detalhada dos compostos orgânicos pelo fracionamento por membranas acoplado à determinação de parâmetros coletivos específicos (biodegradabilidade aeróbia e DQO inerte) e não específicos (parâmetros físico-químicos) e pela avaliação da toxicidade por meio de ensaios ecotoxicológicos. Também se investigou a influência do nitrogênio amoniacal na toxicidade do lixiviado.

MATERIAIS E MÉTODOS

PROCEDIMENTOS DE COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIXIVIADO

As amostras de lixiviado de RSU de aterro sanitário localizado no Estado do Rio de Janeiro, depois de coletadas, foram preservadas pelo acondicionamento à temperatura abaixo de 4 °C para posterior realização dos ensaios de caracterização, remoção de amônia, fracionamento pelo processo de membranas e ensaios de toxicidade.

DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLECULAR

Os estudos de caracterização do lixiviados foram desenvolvidos com base na determinação da distribuição de massa molecular dos compostos orgânicos presentes no mesmo utilizando-se a técnica de fracionamento das amostras pela separação por membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) e pela caracterização das frações por parâmetros coletivos específicos (parâmetros físico-químicos) e não específicos (biodegradabilidade aeróbia e DQO inerte) e avaliação da toxicidade.

Para a obtenção das diferentes frações do lixiviado foram utilizadas membranas de microfiltração (MF), e ultrafiltração (UF) de diferentes cortes. O fracionamento foi realizado em cascata, ou seja, o lixiviado primeiramente foi concentrado com uma membrana de maior corte, e o permeado passou a ser concentrado utilizando-se uma membrana de corte inferior ao da membrana anterior, e assim por diante. O fracionamento por membrana foi realizado em um equipamento de bancada e operado em batelada. Antes de o lixiviado passar pelo processo de fracionamento, o lixiviado foi filtrado em membrana de 0,45µm para a remoção de sólidos que possam prejudicar a filtração por membranas de UF e MF. Foram usadas A membranas de MF (MP005P, NADIR) com diâmetro dos poros de 0,05 µm e de UF (UH050P, NADIR) com diâmetro dos poros de 50 kDa. O sistema de MF utilizou uma vazão de permeado de 0,13 mL s⁻¹ e uma pressão de 1,5 bar. O sistema de UF utilizou uma vazão de 0,31 mL s⁻¹ e uma pressão de 4 bar. Os permeados gerados após a filtração pelas membranas foram caracterizados pelos parâmetros físico-químicos, além disso, foram realizados ensaios de toxicidade com o *Danio rerio*. A Figura 1 apresenta o equipamento que foi utilizado para o fracionamento.



Figura 1. Foto do equipamento de MF/UF/NF de bancada.

REMOÇÃO DE AMÔNIA PELO PROCESSO DE ARRASTE COM AR

A remoção da amônia do lixiviado foi realizada em experimentos em batelada usando uma torre de recheio, com diâmetro de 100 mm e altura de 1,0 m. O leito recheado ocupou uma altura de 14 cm e o material de recheio constituiu de anéis do tipo “Rasching”, feito de polietileno corrugado (diâmetro externo de 25 mm e comprimento de 2 cm). O pH do lixiviado foi corrigido para 11 com a adição de carbonato de sódio e conduzido ao topo da torre por uma bomba dosadora com vazão de 350 mL min⁻¹. O ar foi introduzido na parte inferior da torre com uma vazão de 100 L h⁻¹.

METODOLOGIA ANALÍTICA

As amostras de lixiviado bruto, de lixiviado após a remoção de amônia e as frações obtidas no processo de separação por membranas foram caracterizadas pelos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 1, segundo metodologias descritas em AWWA (APHA, 2005).

Tabela 1. Relação parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do lixiviado bruto e das frações obtidas pelo fracionamento por membrana.

Parâmetro	APHA, 2005
pH	Método 4500 –H ⁺ B
Condutividade	Método 2510 B
Alcalinidade	Método 2320 B
Série sólidos ¹	Métodos 2540 B, 2540 C, 2540 D, 2540 E, 2540 F, 2540 G,
DQO	Método 5220 D
COD	Método 5310 B
DBO ₅	Método 5210 B
Fósforo Total	Método 4500 - P E
Turbidez	Método 2130 B
Cor	Método 2120 D
Cloreto	Método 4500Cl ⁻ B
Nitrato	Método 4500 NO ₃ ⁻ - D
Nitrito	Método 4500-NO ₂ ⁻ - B
Nitrogênio Amoniacal	Método 4500-NH ₃ D
Nitrogênio total	Método 4500-N _{org} B
¹ série sólidos: Sólidos Totais (ST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos totais (SST), sólidos voláteis fixos (SVF), sólidos sedimentáveis, Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Sólidos Suspensos Fixos (SSF), Sólidos Dissolvidos Voláteis (SDF).	

Ensaios de Toxicidade

Os ensaios de toxicidade foram realizados nas amostras de lixiviado bruto, após a remoção de amônia e nas frações obtidas pelo processo de separação por membranas. Foram realizados ensaios com o peixe *Danio rerio* segundo a metodologia descrita na NBR 15088 (ABNT, 2004).

RESULTADOS

As coletas das amostras de lixiviado de RSU foram realizadas no período de julho a outubro de 2010, e a caracterização físico-química de duas amostras coletas neste período está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Caracterização físico-química de amostras de lixiviado bruto oriundas de duas coletas realizadas no período de julho a outubro de 2010.

Parâmetros	Lixiviado bruto	
	Coleta 09/07/2010	Coleta 07/10/2010
pH	8,47	8,34
Cloreto (mg Cl ⁻¹ L ⁻¹)	2200	2611
Fósforo (mg P L ⁻¹)	4,8	8
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ L ⁻¹)	5380	6687
DQO bruta (mg O ₂ L ⁻¹)	1919	1764
DQO filtrada* (mg O ₂ L ⁻¹)	1895	1754
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	49	57
Condutividade (mS cm ⁻²)	13,32	9,91
SST (mg L ⁻¹)	60	120
SSV (mg L ⁻¹)	40	60
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	802	1213
*Amostra filtrada em membrana de 0,45 µm		

O lixiviado bruto investigado apresentou alta concentração de cloreto e nitrogênio amoniacal, além de altos valores de DQO, similar à caracterização apresentada por outros lixiviados de RSU encontrados no Brasil (LANGE & AMARAL, 2009).

O parâmetro DQO vem sendo associado ao conteúdo de matéria orgânica presentes em águas residuárias. Contudo, de acordo com a literatura (KYLEFORDS et al, 2002), no caso de lixiviados de RSU, este é um parâmetro bastante crítico devido à grande contribuição de compostos inorgânicos nos valores da DQO. Segundo Kylefords et al (2002), a interferência do material inorgânico no valor final da DQO de um lixiviado pode chegar a 1/3 do seu valor. Isso tem sido um agravante no tratamento de lixiviados, visto que a composição química interfere fortemente na eficiência dos processos de tratamento das águas residuárias.

Para tentar elucidar a composição química dos lixiviados de RSU, os processos de separação por membranas têm sido utilizados em conjunto com a determinação de parâmetros coletivos e não coletivos. Neste estudo, após a obtenção das frações de lixiviado pelo processo de separação por membranas, foi realizada uma caracterização físico-química das amostras, esses resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização físico-química do lixiviado bruto e das frações obtidas pelo fracionamento por membranas.

Parâmetros	Lixiviado bruto	Frações de lixiviado		
		<0,45 µm	<0,05 µm (MF)	<50kDa (UF)
pH	8,47	8,46	8,83	8,86
Turbidez (UNT)	6,1	4,79	ND	ND
Cloreto (mg/L)	2200	1120	1013	941
Fósforo (mg P L ⁻¹)	4,8	4,5	4,2	3,2
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ L ⁻¹)	5380	5000	4764	4300
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	1919	954	852	692
Condutividade (mS cm ⁻²)	13,32	13,03	12,22	11,13
SST (mg L ⁻¹)	60	ND	ND	ND
SDT (mg L ⁻¹)	6700	-	6540	5547
SSV (mg L ⁻¹)	40	ND	ND	ND
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	801	639	616	600
Cor verdadeira (uC)	4110	4110	2500	1970

Os resultados apresentados na Tabela 3 demonstraram que nas frações obtidas, alguns parâmetros físico-químicos sofreram alterações significativas, dentre eles a DQO e a cor. Contudo, os resultados não foram conclusivos, devendo-se realizar o fracionamento com outras membranas de diferentes cortes para obter melhores informações sobre a caracterização da composição do lixiviado bem como a avaliação de parâmetros coletivos não específicos (biodegradabilidade aeróbia e DQO inerte).

Toxicidade

Os ensaios de toxicidade ampliam as possibilidades de controle ambiental e, em conjunto com os parâmetros físico-químicos já regulamentados, permitem uma melhor avaliação dos impactos ambientais devido ao descarte das diversas águas residuárias. A tendência da Comunidade Européia de incorporar a toxicidade como indicador de qualidade já está sendo acompanhada pelos órgãos de controle ambiental no Brasil. Neste estudo, foram realizados ensaios de toxicidade com o peixe *Danio rerio* com lixiviado bruto, com lixiviado após a remoção de amônia e nas frações obtidas no processo de separação por membranas. Os resultados de CL 50 para as amostras investigadas são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de CL 50 e UT obtidos nos ensaios de toxicidade com o *Danio rerio* em um período de 48h.

Amostras	CL 50 (%)	UT
Lixiviado bruto	2,1	32
Lixiviado após a remoção de amônia	4,7	16
<0,05 µm	5,9	8
<50kDa	17,6	4

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com *Danio rerio* revelaram que o lixiviado investigado é bastante tóxico demonstrando a necessidade de aplicação de um tratamento que reduza essa toxicidade antes do descarte no ambiente. A alta toxicidade apresentada por lixiviados oriunda da disposição de RSU tem sido relatada por vários pesquisadores (BERNARD et al., 1996, MARTTINEN et al., 2002, SISSINO et al., 2000), sendo que o nitrogênio amoniacal tem sido apontado, por alguns pesquisadores, como um dos compostos tóxicos presentes nos lixiviados (SILVA et al., 2004, RODRIGUES et al., 2009). Contudo, neste estudo, o lixiviado bruto, mesmo após a remoção de amônia, continuou apresentando alta toxicidade, o que pode ser um indicio da presença de outras substâncias químicas tóxicas no lixiviado bruto.

Para melhor investigar a relação da toxicidade do lixiviado com outros compostos orgânicos presentes, foram realizados ensaios de toxicidade acoplados ao fracionamento pelo processo de separação por membranas. Observou-se que os valores de CL 50 aumentaram nas frações obtidas do processo de separação por membranas, indicando uma leve diminuição na toxicidade das amostras. Contudo, esses resultados demonstram a presença de outras substâncias tóxicas no lixiviado. Os resultados dos ensaios com *Danio rerio* demonstram que a toxicidade lixiviado pode estar ligada a outros compostos químicos presentes no lixiviado e que deve ser mais bem investigado.

CONCLUSÕES

Fica evidente a complexidade da composição química dos lixiviados de RSU, demonstrando a importância de uma criteriosa caracterização dessa água residuária. A caracterização baseada em parâmetros coletivos convencionais (parâmetros físico-químicos) apresenta suas vantagens, mas há uma necessidade de um maior detalhamento quando usada para projetos e implementação de sistemas de tratamento mais eficientes. Principalmente em relação à composição da matéria orgânica presente nos lixiviados de RSU. Além disso, é de suma importância pesquisas que consolidem o emprego dos ensaios de ecotoxicidade como parâmetros de controle de qualidade de efluentes tratados, devido à preservação do equilíbrio ambiental e da saúde humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes. NBR 15088: 2004.
2. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. New York: 21th ed., 2005.
3. CONSEMA, Resolução CONSEMA N° 129. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. In: Resolução n. 129. Rio Grande do Sul: Consema, 2006.
4. FATMA PORTARIA N° 017/02. Estabelece os Limites Máximos de Toxidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. In: Portaria n. 017/2002. Santa Catarina. FATMA, 2002.
5. FEEMA, NT-213.R4. Critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais. In: NT 213 R4. Rio de Janeiro. FEEMA, 1990.

6. KJELDSSEN, P., BARLAZ, M.A., ROOKER, A.P., BAUN, A., LEDIN, A., CHRISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32(4), pp. 297-336. 2002.
7. LANGE, L.C., AMARAL, M.C.S. Geração e Características do Lixiviado. In: Gomes, L.P. (coordenadora). *Resíduos Sólidos – Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*. Projeto PROSAB. Editora ABES, Rio de Janeiro. pp.26-59, 2009.
8. RODRIGUES, F. S. F., BILA, D. M., CAMPOS, J. C., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M., Sequential treatment of an old-landfill leachate. *Int. J. Environment and Waste Management*, Vol. 4, Nos. 3/4, 2009.
9. SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. Resolução SMA n.3, de 22 de fevereiro de 2000. Dispõe sobre as relações que fixam a toxicidade permissível no controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. *Diário Oficial [do] Estado de São Paulo, Poder Executivo*, São Paulo, v.110, n.39, 25 de fevereiro de 2000. Seção 1, p.24.
10. SILVA A. C., DEZOTTI M., SANT'ANNA JR. G. L., Treatment and detoxication of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55, pp. 207–214, 2004.
11. SISINNO, C.L., OLIVEIRA-FILHO, E.C., DUFRAYER, M.C., MOREIRA, J.C., PAUMGARTEN, F.J.R. Toxicity evolution of a municipal leachate using zebrafish acute test. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology* 64 (1), 107–113, 2000.