

III-108 - AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE LIXIVIADO ESTABILIZADO DE ATERRO SANITÁRIO COM *Artemia salina* E *Pseudokirchneriella subcapitata*

Jandiara Damaris Campos Pozzetti

Engenheira Ambiental pelas Faculdades Adamantinenses Integradas – FAI e Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina – UEL.

Aline Domingues Batista

Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina – UEL.

Laís Yuko Suzuki

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Londrina – UEL.

Emilia Kiyomi Kuroda⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo – EESC-USP. Mestre e doutora em Hidráulica e Saneamento pela mesma instituição. Pós-doutora pela Meijo University, Japão. Professora do Departamento de Construção Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da UEL.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Estadual de Londrina – UEL. Centro de Tecnologia e Urbanismo – CTU. Departamento de Construção Civil – DCCi. Rod. Celso Garcia Cid PR 445 Km 380 Campus Universitário. Cx Postal 10011 CEP 86057-970. Fone:+55 (43) 3371 4455 e +55 (43) 3371 5826 (lab), Email: ekkuroda@uel.

RESUMO

A decomposição física, química e biológica de resíduos sólidos domiciliares em aterros sanitários geram o lixiviado, um líquido escuro de odor desagradável que apresenta elevado potencial poluidor. Este lixiviado possui composição complexa, contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica e inorgânica, compostos orgânicos de difícil degradação como as substâncias húmicas e metais, além de compostos tóxicos. Com isso, torna-se necessária a realização de tratamentos adequados de forma a atender as legislações pertinentes em relação ao lançamento de efluentes em corpos hídricos, a fim de minimizar impactos ao ambiente. Assim, é de fundamental importância que as pesquisas relacionadas ao meio ambiente sejam desenvolvidas associando-se as análises físico-químicas e os ensaios ecotoxicológicos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi realizar ensaios de ecotoxicidade com os organismos-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Artemia salina* em lixiviado estabilizado de aterro sanitário bruto e após diferentes etapas do tratamento: biológico composto por *stripping* de amônia seguido de lodos ativados em bateladas sequenciais e físico-químico por coagulação química-flocação-sedimentação com e sem adsorção em carvão ativado pulverizado. Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade mostraram que no tratamento biológico o lixiviado apresentou menor toxicidade. Já para os lixiviados produzidos nos pós-tratamentos apesar da remoção significativa de compostos recalcitrantes, houve aumento da toxicidade para *P. subcapitata*, provavelmente devido aos resíduais de metais e cloretos provenientes dos produtos químicos empregados. A *A. salina* apresentou respostas atípicas em relação a toxicidade do lixiviado bruto e foi reduzida gradativamente após cada tratamento, fato que pode estar relacionado por esse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico à *P. subcapitata*, que é organismo de água doce.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, ecotoxicidade e organismos-teste.

INTRODUÇÃO

Nos aterros sanitários, a decomposição física, química e biológica da matéria orgânica presente nos resíduos juntamente com a percolação da água de chuva, geram o lixiviado, um líquido escuro de odor desagradável que apresenta elevado potencial poluidor.

A composição desse efluente é complexa, contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal, matéria orgânica e inorgânica, compostos orgânicos de difícil degradação como as substâncias húmicas e metais, além de compostos tóxicos. Assim, torna-se necessária a realização de tratamentos adequados de forma a atender as

legislações pertinentes em relação ao lançamento de efluentes em corpos hídricos, a fim de minimizar impactos ao ambiente.

Os tratamentos mais utilizados são baseados em processos biológicos. No entanto, apresenta baixa remoção de compostos recalcitrantes e coloridos o que requer a adoção de tratamento complementar por processos específicos como os físico-químicos.

Em contrapartida, as técnicas de tratamento de efluentes, muitas vezes, não garantem a remoção de toxicidade e as análises físicas e químicas não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes ao ambiente. Desta forma, há necessidade de se controlar a qualidade do efluente, de forma que este não cause efeitos tóxicos de natureza aguda ou crônica à biota aquática.

Segundo Magalhães e Ferrão Filho (2008), os ensaios de ecotoxicidade permitem avaliar a contaminação ambiental por diversas fontes de poluição e tem como vantagem, abranger uma grande variedade de substâncias biologicamente disponíveis em uma amostra ambiental. Detectam a capacidade inerente de um agente tóxico ou uma mistura, em produzir efeitos deletérios nos organismos vivos, permitindo avaliar em que medida essas substâncias são nocivas.

Os ensaios de ecotoxicidade tem sido incluídos nas recentes atualizações das legislações brasileiras (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011; CEMA N°. 0070/2009; CEMA N°. 081/2010), sendo assim, de fundamental importância a consideração da toxicidade, além dos parâmetros físicos e químicos na avaliação de desempenho dos sistemas de tratamento de lixiviados, visando a preservação do meio ambiente aquático.

OBJETIVO

Realizar ensaios de ecotoxicidade com os organismos-teste: *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Artemia salina* em lixiviado estabilizado de aterro sanitário bruto e após diferentes etapas do tratamento: biológico composto por *stripping* de amônia seguido de lodos ativados em bateladas sequenciais e físico-químico por coagulação química-flocação-sedimentação com e sem adsorção em carvão ativado pulverizado.

MATERIAL E MÉTODOS

LIXIVIADOS BRUTO E TRATADOS

O lixiviado bruto foi coletado no aterro controlado de resíduos sólidos domiciliares da cidade de Londrina – PR, localizado às margens da estrada “Água do Limoeiro”, no lote 23-C da Gleba Cambé em funcionamento no período de 1974-2010 com características de lixiviado estabilizado.

O lixiviado bruto – LIX foi submetido aos seguintes tratamentos:

- Tratamento preliminar por *stripping* de amônia seguido de tratamento biológico por lodos ativados em bateladas sequenciais em escala piloto, denominado BIO;
- Pós-tratamento por coagulação química, flocação e sedimentação - CFS, em escala de bancada, utilizando-se o equipamento reatores estáticos - Jarteste (Nova ética – 218/6LDBE), com aplicação de solução comercial de cloreto férrico líquido com 42,35% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, massa específica = $1,42 \text{ kg.L}^{-1}$ e cor amarela como coagulante;
- Pós-tratamento por CFS associado à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP: após amostragem e caracterização de CAPs disponíveis no mercado nacional com condições diversificadas de origem, matéria prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas foi realizada seleção do CAP de maior eficiência em experimentos de varredura em escala de bancada. Em seguida, foram investigadas combinações entre as dosagens de coagulante e CAP, utilizando-se equipamento e produtos citados acima, a fim de definir a condição mais adequada de aplicação, resultando na produção de lixiviado denominado CFS+CAP.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS LIXIVIADOS

A caracterização física e química para os lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP foi realizada segundo parâmetros e métodos analíticos, descritos em APHA, AWWA, WEF (2005), conforme a Tabela 1.

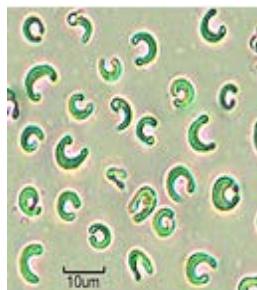
Tabela 1 - Parâmetros e métodos utilizados para caracterização dos lixiviados

Parâmetro	REF. APHA, AWWA, WEF (2005)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	Potenciométrico - 4500	Método potenciométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761
Alcalinidade (mg CaCO ³ L ⁻¹)	2320 B	Método titulométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL
Cor verdadeira (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico – filtrado em membrana 0,45 µm	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Cor aparente (uH)	2120 C	Método espectrofotométrico	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	5220 C e adição de padrão	Método do refluxo fechado	Bloco digestor COD Reactor HACH Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Cloreto (mg.L ⁻¹)		Método de Mohr	Agitador: FISATOM 761 Bureta de 25 mL
NKT (mg.L ⁻¹)	4500 – Norg B e C	Micro-Kjeldhal	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL Destilador: BUCHI K-355 Bloco Digestor BUCHI K-435 Lavador de gases BUCHI B-414
N-amoniacal (mg.L ⁻¹)	4500 – NH ₃ B e C	Destilação e titulação	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761 Titulador: METROHM 20 mL Destilador BUCHI K-355
Nitrito (mg.L ⁻¹)	4500 – NO ₂ B	Método colorimétrico	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis
Nitrito (mg.L ⁻¹)	-	Cataldo (1975)	Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis

ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Foram realizados ensaios de toxicidade crônicos de inibição de crescimento em *Pseudokirchneriella subcapitata* e ensaios agudos em *Artemia salina*. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com os lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP. As amostras foram previamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 µm e mantidas a -20°C até a realização dos ensaios.

Os organismos-teste utilizados para os ensaios de ecotoxicidade foram: *Pseudokirchneriella subcapitata* (Blaise *et al.* 2000) e *Artemia salina* (Petrobrás N-2588/1996) e são ilustrados na Figura 1.



P. subcapitata



A. salina

Fonte: o próprio Autor

Figura 1 - Organismos-teste para ensaios de ecotoxicidade

Artemia salina

Os ensaios de ecotoxicidade com *Artemia salina* foram baseados na norma da Petrobrás N-2588 (1996) com adaptações, após testes preliminares sobre o comportamento desse organismo em função da variação de alguns parâmetros e condições, foi verificado que os ensaios devem ser realizados com o ajuste do pH das amostras para valores entre 8,0 e 9,0, além de manter a condição mínima de 10% de solução salina para que não haja comprometimento na interpretação dos resultados em relação à toxicidade da amostra testada.

Para a eclosão dos ovos de *A. salina* (de alta eclosão da Maramar Aquacultura Com. Imp. Exp. Ltda – ME), estes foram incubados por 48 horas em solução salina artificial com pH entre 8,0 e 9,0 e temperatura de 27° a 30° C com iluminação constante de 60 – 100 W. Para isso, foi utilizada uma caixa plástica compartimentada por divisória contendo orifícios (da ordem de 2 mm) uniformemente distribuídos, de forma a permitir a passagem de náuplios de *A. salina*, por fototropismo, após impedimento de passagem de luz em um dos compartimentos com papel alumínio.

Os ensaios foram realizados em tubos de ensaio de 10 mL em 3 réplicas para cada uma das concentrações de lixiviado, limitados a 90% com ajuste de pH entre 8,0 e 9,0, com controles negativo e positivo para um volume total de 5 mL. Após a preparação dos tubos com as concentrações pré-estabelecidas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada, colocou-se 10 náuplios de *A. salina* por tubo e foram mantidos sob iluminação à temperatura de 27° a 30° C por 24 h. O controle negativo (branco) foi realizado com a solução salina e o controle positivo com solução de dicromato de potássio em meio salino com concentração de 0,2 g.L⁻¹. Após a exposição de 24 h, o número de organismos vivos e mortos em cada tubo era quantificado para posteriormente, determinar a concentração da amostra que causou mortalidade de 50% dos organismos após exposição de 24 h – CL50_{24h} nas condições do ensaio. A CL50_{24h} foi obtida por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Karber (HAMILTON et al., 1977) com intervalo de confiança de 95%.

Pseudokirchneriella subcapitata

A cepa de *P. subcapitata* foi mantida em meio ASM-1 estéril, autoclavado a 121° C durante 20 minutos, com inoculações quinzenais sob o bico de Bunsen. A cultura foi mantida em triplicata em tubos de ensaio de 22 mL contendo 10 mL de meio e em erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de meio à temperatura controlada de 25° C e iluminação de 35 µE.m⁻².s⁻¹ com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ em incubadora BOD e agitação diária ou aeração contínua.

O protocolo utilizado para a realização dos ensaios com *P. subcapitata* foram baseados na metodologia de Blaise et al., 2000. A validade dos ensaios de ecotoxicidade foi condicionada às seguintes premissas: o coeficiente de variação de cinco amostras controle, com tempo de exposição igual a 72 horas, não pode exceder a 40%; e a densidade celular nos frascos de controle deve aumentar por um fator de no mínimo 16 (1,16 x 10⁵ cél mL⁻¹).

Para o ensaio, as diferentes concentrações das amostras diluídas com solução tampão de bicarbonato de sódio, foram preparadas em vials de 5 mL contendo 2,5 mL de volume total, onde populações estimadas de *P. subcapitata* da ordem de $1,04 \times 10^4$ cél mL^{-1} foram expostas. Estes frascos permaneceram vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua por 72 h e a uma temperatura de 25°C sob mesa agitadora.

Após este período, foi avaliada a toxicidade por meio da % de inibição realizando-se a contagem das células com auxílio de microscópio óptico, em câmara de Neubauer e os resultados foram tratados no programa estatístico Trimmed Spearman-Karber (HAMILTON *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95% e expressos em $\text{CE50}_{72\text{h}}$ - concentração efetiva média que causa um efeito crônico a 50% dos organismos após 72 h de exposição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO LIXIVIADO

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização física e química para os lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP com as porcentagens de remoção após cada etapa de tratamento.

Tabela 2 - Caracterização física e química dos lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP.

PARÂMETRO	UNIDADE	LIX	BIO	CFS	CFS+CAP
pH	-	8,9	8,5	4,1	4,1
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1914	1608 (16%)	-	-
Cor aparente	uH	4031	3504 (13%)	75 (98%)	-
Cor verdadeira	uH	3598	3393 (6%)	38 (99%)	16
NKT	mg N-NH ₃ L ⁻¹	304	67 (78%)	15 (78%)	-
N-amoniacial	mg N-NH ₃ L ⁻¹	236	5 (98%)	2 (60%)	-
Nitrito	mg N-NO ₂ L ⁻¹	105	3 (97%)	0 (100%)	-
Nitrato	mg N-NO ₃ L ⁻¹	21	3 (84%)	0 (100%)	-
Cloreto	mg L ⁻¹	1828	1935	3161	3111
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	1344	1144 (15%)	292 (74%)	183 (84%)

ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Nos ensaios de ecotoxicidade crônica com *P. subcapitata* avaliou-se o efeito de inibição após 72 h de exposição e para os ensaios de ecotoxicidade aguda com *A. salina* foram avaliados os efeitos de letalidade após 24 h de exposição.

Na Figura 2 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de ecotoxicidade expressos em $\text{CI50}_{72\text{h}}$ para *P. subcapitata* e $\text{CL50}_{24\text{h}}$ para *A. salina* em relação às amostras dos lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP, respectivamente.

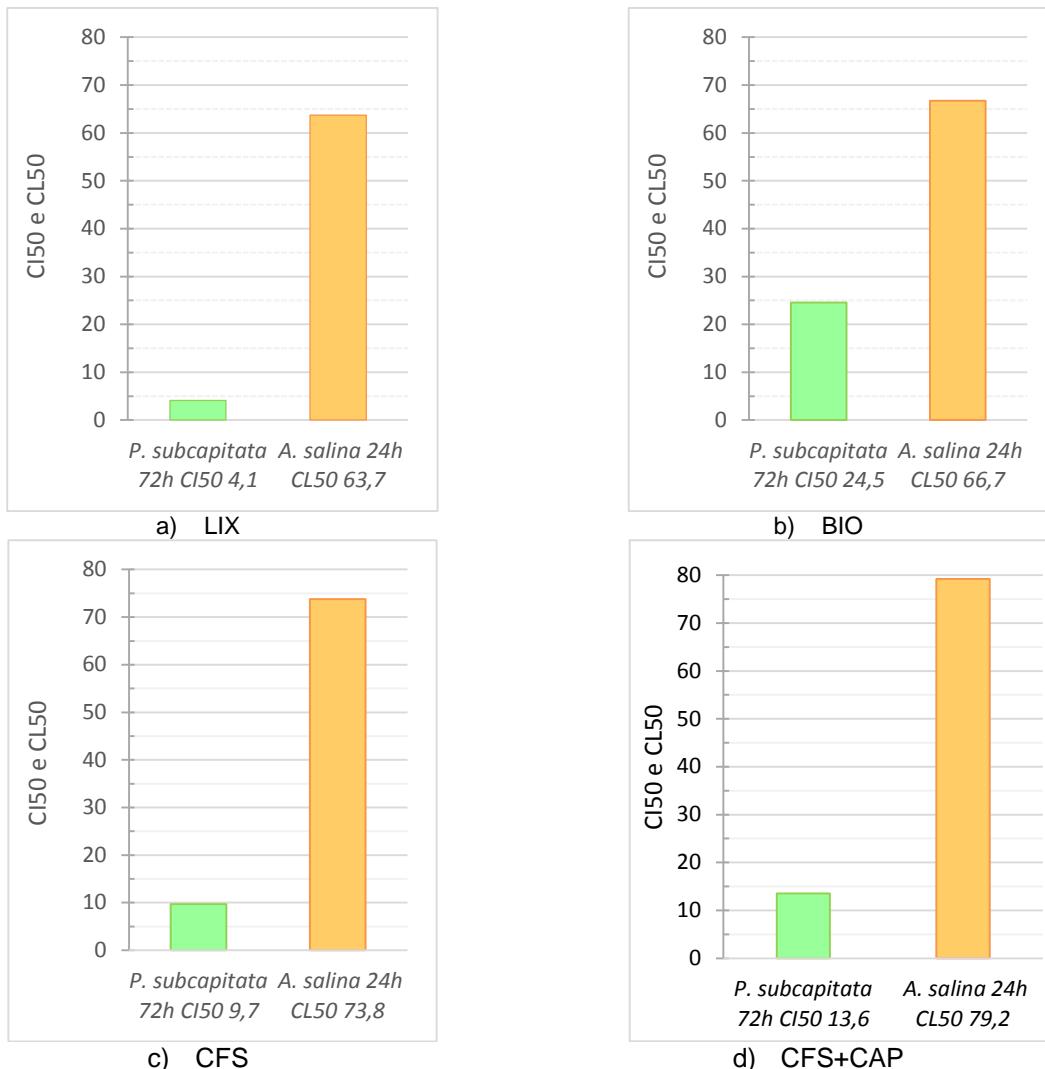


Figura 2 - Ensaios de ecotoxicidade para os lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP

Considerando os resultados obtidos de $CI50_{72h}$ em *P. subcapitata* do lixiviado bruto e após tratamento biológico, pôde-se observar que a toxicidade foi reduzida de valores de 4,1 para valores de 24,5 (Figura 2 a e b). Estes fatos podem estar relacionados à presença de nitrogênio amoniacal, tóxica aos organismos e presente em concentrações de 236 mg L⁻¹ no lixiviado bruto e de sua remoção no lixiviado após tratamento biológico de 98% (Tabela 2).

Apesar da eficiência dos pós-tratamentos por CFS e CFS+CAP em relação à remoção de cor aparente e verdadeira e DQO (Tabela 2), a toxicidade foi aumentada. Para o organismo *P. subcapitata*, foram observados valores de $CI50_{72h}$ de 9,7 e 13,6, respectivamente. Assim como argumentado por Kawahigashi (2012), este aumento de toxicidade pode estar associado aos produtos químicos empregados na coagulação química, aos resíduais de metais como Fe entre outros e cloreto.

Contrariando a resposta obtida pelo organismo-teste *P. subcapitata*, pode-se verificar que a toxicidade do lixiviado para *A. salina* foi reduzida gradativamente após cada tratamento apresentando valores de $CL50_{24h}$ de 63,7; 66,7; 73,8 e 79,2 para os lixiviados LIX, BIO, CFS e CFS+CAP, respectivamente. Essa variação de sensibilidade para *A. salina* pode estar associada ao fato desse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico aos organismos de água doce.

CONCLUSÃO

Os valores de CE50_{72h} em *P. subcapitata* mostraram que o lixiviado tratado biologicamente apresentou menor toxicidade em comparação ao lixiviado bruto, o que demonstra a eficiência do tratamento biológico para a diminuição dos contaminantes que causam toxicidade. Por outro lado as características físico-químicas do lixiviado após tratamento biológico revelaram a necessidade de pós-tratamento visando a remoção de compostos recalcitrantes.

Para os pós-tratamentos do lixiviado por CFS e CFS+CAP apesar da remoção significativa de compostos recalcitrantes, houve aumento da toxicidade para *P. subcapitata*, provavelmente devido aos residuais de metais e cloreto provenientes dos produtos químicos empregados.

A *A. salina* apresentou respostas atípicas em relação a toxicidade do lixiviado bruto e foi reduzida gradativamente após cada tratamento, fato que pode estar relacionado por esse organismo ser de origem marinha e ser mais resistente ao cloreto, possível agente tóxico à *P. subcapitata*, que é organismo de água doce.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). 21^a Edição, 2005.
2. BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay. *Journal of Environmental Toxicology*. New York, v. 15, p. 352-359, 2000. Special Issue: Watertox Bioassays.
3. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução no 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.
4. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430 de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução no 357 de 2005, Brasília, 2011.
5. HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. (1977). Trimmed Spearman-Karber Method for Estimating Median Lethal Concentration in Toxicity Bioassays. *Environmental Science & Technology*, Easton, v.11, n.7, p.714-719.
6. KAWAHIGASHI, F. Pós-tratamento de Lixiviado de Aterro sanitário por Adsorção em Carvão Ativado Granular com Avaliação Ecotoxicológica. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.
7. MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.* 12(3), p. 355-381, 2008.
8. PARANÁ, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 081/2010 – CEMA. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Curitiba, 2010.
9. PARANÁ, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 0070/2009 – CEMA. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Curitiba, 2009.
10. Petrobrás N-2588: Determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação à *Artemia* sp. CONTEC - Comissão de normas técnicas, 1996.