



Redução da ecotoxicidade de lixiviados de
aterro de resíduos sólidos ao organismo
Artemia sp. utilizando processos de
ultrafiltração e nanofiltração

Marllon Robert dos Santos Valentim

Projeto Final de Curso

Orientadoras:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Alyne Moraes Costa, M.Sc.

Fevereiro de 2021

Redução da ecotoxicidade de lixiviados de aterro de resíduos sólidos ao organismo *Artemia* sp. utilizando processos de ultrafiltração e nanofiltração

Marllon Robert dos Santos Valentim

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de nível superior.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, DPI/EQ/UFRJ

Ronei de Almeida, EQPB/EQ/UFRJ

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Alyne Moraes Costa, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2021

Valentim, Marllon Robert dos Santos.

Avaliação da redução da toxicidade de lixiviado de dois aterros sanitários do Rio de Janeiro com o organismo *Artemia* sp. Marllon Robert dos Santos Valentim. Rio de Janeiro, UFRJ/EQ. 2021.

xvi, 92 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadoras: Juacyara Carbonelli Campos e Sarah Dario Alves Daflon e Alyne Moraes Costa.

1. Ecotoxicologia. 2. Lixiviado. 3. *Artemia* sp. 4. Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Juacyara Carbonelli Campos, Sarah Dario Alves Daflon e Alyne Moraes Costa I. Título.

Dedico aos meus pais, meu irmão e aos meus amigos que deixaram
o ano de 2020 mais agradável, mesmo sendo um ano difícil.

“Sim. É bruta, áspera e não lapidada (...). Você me mostrou a pedra bruta que acabou de cortar da rocha. Você se dedicou muito. Você é maravilhosa. Você não precisa ter pressa. Lape a pedra com calma.” – SUSSURROS DO CORAÇÃO, 1995.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado paz e tranquilidade ao desenvolver esse trabalho.

Agradeço aos meus pais por terem me criado em um ambiente tranquilo, e que tenham sempre me dado suporte nas minhas decisões. Sem eles não teria alcançado as conquistas que muitas vezes pareciam impossíveis, e foram fundamentais para meu crescimento como pessoa. Agradeço a meu irmão por estar ao meu lado, sempre disposto a conversar comigo e a ajudar quando necessário.

Agradeço aos meus amigos do Colégio Pedro II que mesmo distantes nesse ano de 2020, ficaram próximos por meio das nossas conversas *online*. Com essas conversas, o ano de 2020 foi menos doloroso, esses encontros permitiram um pouco de diversão e alegria em meio ao caos.

Agradeço as minhas orientadoras Alyne e Sarah por terem me ajudado a desenvolver tanto a pesquisa quanto o texto desse trabalho. As dicas no laboratório ajudaram no desenvolvimento dos experimentos, permitindo uma realização mais rápida e precisa dos ensaios desse projeto. As revisões dos textos foram essenciais para um entendimento mais claro na produção do texto acadêmico, além da contribuição para uma análise crítica dos dados obtidos e dos conceitos abordados.

Um agradecimento adicional a Sarah por ter me emprestado o livro *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, que foi de grande importância para uma compreensão melhor dos conceitos envolvidos no tema. E a Alyne por me dado o suporte necessário no laboratório quando precisei de ajuda.

Agradeço a minha orientadora Juacyara por ter sugerido o tema do projeto, além de ter disponibilizado o espaço do LabTare, onde pude encontrar os reagentes e equipamentos para realização do estudo, além disso agradeço pela disponibilidade sempre que tive alguma dúvida sobre o desenvolvimento do projeto.

Resumo do projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de nível superior.

Redução da ecotoxicidade de lixiviados de aterro de resíduos sólidos ao organismo *Artemia* sp. utilizando processos de ultrafiltração e nanofiltração

Marllon Robert dos Santos Valentim

Fevereiro, 2021.

Orientadoras: Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Alyne Moraes Costa, M.Sc.

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros produz, a partir da decomposição desses resíduos, o que é conhecido como lixiviado, um efluente no qual apresenta poluentes que podem ser danosos ao meio ambiente e tóxico a diversos organismos aquáticos. A fim de possibilitar o descarte do lixiviado em corpos hídricos ou até mesmo seu reúso, torna-se necessária a aplicação de técnicas de tratamento de efluentes que tem objetivo reduzir e/ou remover os poluentes presentes, e conseqüentemente minimizar os efeitos tóxicos nos organismos. Nesse estudo, foram aplicadas as técnicas de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração para reduzir a concentração dos poluentes e diminuir a toxicidade dos lixiviados provenientes do aterro sanitário de Seropédica e do aterro controlado de Gericinó. Foram realizadas análises físico-químicas e ensaios de ecotoxicidade aguda com *Artemia* sp. para observar a eficiência dos tratamentos de ultrafiltração e nanofiltração, além de comparar os dois diferentes lixiviados quanto as suas composições. Os resultados mostraram que os processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração foram capazes de reduzir os valores dos parâmetros dos lixiviados estudados, como DQO, nitrogênio amoniacal, absorvância em 254nm, turbidez, salinidade e alcalinidade. Entretanto, os tratamentos utilizados não foram eficientes para remoção da toxicidade para o organismo estudado, permanecendo os valores de CL50_{48h} e de fator de toxicidade em patamares próximos aos obtidos nos lixiviados brutos.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – OBJETIVO GERAL	3
I.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 – ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS	4
II.1.1 – Fases de decomposição da matéria orgânica	5
II.2 – LIXIVIADO DE ATERRO	7
II.2.1 – Geração de lixiviados	7
II.2.2 – Composição de lixiviados	8
II.3 – ECOTOXICOLOGIA	11
II.3.1 – Parâmetros que avaliam a poluição em ambientes aquáticos	12
II.3.2 – Efeitos sinérgicos, antagônicos, de potenciação e adição	14
II.3.3 – Ensaio ecotoxicológicos	15
II.4 – ORGANISMOS-TESTE	21
II.4.1 – <i>Artemia</i> sp.	22
II.4.2 – Toxicidade em lixiviados	25
II.5 – LEGISLAÇÃO VIGENTE	28
II.6 – TRATAMENTO DE EFLUENTES	31
II.6.1 – Sistema de membranas	31
II.6.2 – Classificação das membranas	32
II.6.3 - Materiais	34
II.6.4 – Forças motrizes	34
II.6.5 – Processos que utilizam pressão como força motriz	35
II.6.6 – Tipos de escoamento em PSM	37
II.6.7 – Tratamentos de lixiviados	38

III – MATERIAIS E MÉTODOS	43
III.1 – Estudo de caso	43
III.1.1 – Aterro sanitário de Seropédica-RJ	43
III.1.2 – Aterro controlado de Gericinó	44
III.1.3 – Amostra de lixiviados	45
III.2 – TRATAMENTO DOS LIXIVIADOS DE ATERRO	45
III.2.1 – Ultrafiltração e nanofiltração	46
III.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS	48
III.4 – ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	49
III.4.1 – Resumo do ensaio	49
III.4.2 – Organismos-teste	50
III.4.3 – Água do mar reconstituída	50
III.4.4 – Ensaio de ecotoxicidade aguda com <i>Artemia</i> sp.	53
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
IV.1 – Caracterização físico-química dos lixiviados	59
IV.1.1 – Lixiviados brutos	59
IV.1.2 – Fracionamento com processos de separação por membrana	62
IV.1.3 – Resumo da caracterização físico-química	73
IV.2 – Ensaio ecotoxicológicos	74
IV.2.1 – Resultados de Ecotoxicidade	75
IV.2.3 – Resumo dos resultados dos ensaios de ecotoxicidade	80
REFERÊNCIAS	83
APÊNDICE I – CARTA CONTROLE	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Distribuição da quantidade de resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários, controlados e lixões no Brasil e em suas respectivas regiões geográficas. Fonte: ABRELPE (2020).	4
Figura II 2 – Diagrama com os parâmetros necessários para a uma análise ecotoxicológica. Fonte: ZAGATTO (2014).	12
Figura II 3 – Fontes de poluição da água pontuais e difusas. Fonte: Braga (2005) (adaptado).	13
Figura II.4 – Exemplo de expressão de resultados para um ensaio de toxicidade aquática após 96 horas de exposição do organismo-teste. Os parâmetros CENO, CEO e CL ₅₀ são representados. Fonte: WALKER (2001) (adaptado).	19
Figura II.5 – Fluxograma para determinação de CE ₅₀ e CL ₅₀ em testes de toxicidade aguda com múltiplas concentrações. Fonte: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002 (adaptado).	20
Figura II.6 – Diferentes tipos de reprodução da <i>Artemia franciscana</i> Fonte: Podrabsky & Hand (2015) (Adaptado).	23
Figura II.7 – processo de eclosão do cisto de <i>Artemia</i> sp. O cisto ativado (G) passa pelo período pós-diapausa, seguindo para os estágios de emersão (E1) e (E2), gerando então a primeira fase larval do organismo (N-I). Fonte: Clegg (2002).	24
Figura II.8 – Esquema caracterizando a alimentação, o concentrado e o permeado de um processo de separação por membranas frontal. Fonte: Ghiggi (2014) (adaptado).	32
Figura II.9 – Diagrama de classificação das membranas em relação a sua morfologia. Fonte: Habert (2006) (adaptado).	33
Figura II.10 – Seção transversal dos diferentes tipos de morfologias para membranas. Fonte: Habert (2006).	34
Figura II.11 – Espécies retidas de acordo com cada processo de separação por membranas na qual utiliza pressão como força motriz. Fonte: Habert (2006).	36
Figura II.12 – Esquema do processo de separação por membrana tangencial. Fonte: Ghiggi (2014).	37

Figura III.1 – Centro de Tratamento de Resíduos de Seropédica-RJ, fonte: CICLUS, 2020.	43
Figura III.2 – Aterro controlado de Gericinó-RJ, fonte: PREFEITURA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO, 2015.	44
Figura III.3 – Representação do sistema utilizado nos processos de ultrafiltração e nanofiltração (PAM Membranas Seletivas, adaptado).	47
Figura III.4 – Diagrama resumindo o ensaio de ecotoxicidade com <i>Artemia</i> sp.	49
Figura III.5 – Cistos de <i>Artemia</i> sp. para os ensaios de ecotoxicidade.	50
Figura III.6 – Reservatório de água do mar reconstituída e sistema de aeração.	53
Figura III.7 – Exemplo da distribuição das soluções-teste.	53
Figura III.8 – Incubação do frasco contendo cistos de <i>Artemia</i> sp. para eclosão.	55
Figura III.9 – Náuplios II prontos para os ensaios de ecotoxicidade.	55
Figura III.10 – Ensaio de <i>Artemia</i> sp. em incubadora.	56
Figura IV.1 – Resultados de DQO do lixiviado de Seropédica, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas remoções.	64
Figura IV.2 – Gráfico da absorbância em 254 nm do lixiviado, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções.	65
Figura IV.3 – Frações retidas de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Seropédica estudado que compõem a DQO.	65
Figura IV.4 – Frações retidas dos compostos que absorvem em 254nm de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Seropédica estudado.	66
Figura IV.5 – Resultados de nitrogênio amoniacal do lixiviado, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e de ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções.	67
Figura IV.6 – Resultados de DQO do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração, apontando as respectivas remoções.	69
Figura IV.7 – Resultados da absorbância do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração em 254 nm, apontando as respectivas reduções.	70

- Figura IV.8 – Frações retidas de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Gericinó estudado que compõem a DQO. 70
- Figura IV.9 – Frações retidas dos compostos que absorvem em 254nm de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Gericinó estudado. 71
- Figura IV.10 – Resultados de alcalinidade do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas remoções. 72
- Figura IV.11 – Resultados de nitrogênio amoniacal do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções. 72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Composição geral do lixiviado (valores em mg/l, exceto pH e Condutividade).	8
Tabela II.2 – Composição do lixiviado nas fases acidogênica e metanogênica (valores em mg/L, exceto pH).	9
Tabela II.3 – Composição do lixiviado em relação às fases de decomposição dos resíduos.	10
Tabela II.4 – Exemplo de valores de CL ₅₀ (%) para organismos aquáticos de três níveis tróficos distintos encontrados para lixiviado.	27
Tabela II.5 – Eficiência de alguns tratamentos de lixiviados em relação à remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.	39
Tabela II.6 – Eficiência dos processos de separação por membrana para tratamento de lixiviado em relação à remoção de DQO.	40
Tabela II.7 – Avaliação da toxicidade de lixiviado bruto e após tratamentos em relação ao CL ₅₀ (%).	41
Tabela II.8 – Avaliação da toxicidade de lixiviado bruto e após tratamentos em relação ao CE ₅₀ (%).	42
Tabela III.1. Especificações das membranas UP010 e NP030	46
Tabela III.2 – Métodos de caracterização físico-química empregados nas amostras de lixiviado de Seropédica e Gericinó.	48
Tabela III.3 – Condições necessárias para uso da água do mar reconstituída nos ensaios ecotoxicológicos com <i>Artemia</i> sp.	52
Tabela IV.1 – Análises físico-químicas dos lixiviados de Seropédica e Gericinó.	59
Tabela IV.2 – Resultados para os parâmetros físico-químicos estudados após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) para o lixiviado de Seropédica.	63
Tabela IV.3 – Resultados para os parâmetros físico-químicos estudados após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) seguida da nanofiltração (NADIR® NPO30, 20 bar) para o lixiviado de Seropédica.	63
Tabela IV.4 – Resultados para os parâmetros físico-químicos após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) para o lixiviado de Gericinó.	68

Tabela IV.5 – Resultados para os parâmetros físico-químicos após a ultrafiltração (NADIR [®] UPO10P, 5 bar) seguida da nanofiltração (NADIR [®] NPO30, 20 bar) para o lixiviado de Gericinó.	68
Tabela IV.6 – Resumos da caracterização físico-química dos lixiviados brutos e seus tratamentos.	73
Tabela IV.7 – Resultados dos ensaios de ecotoxicidade com <i>Artemia</i> sp. para os lixiviados e seus respectivos tratamentos.	75
Tabela IV.8 – Resultados da análise estatística da comparação entre os valores de CL50 _{48h} dos lixiviados brutos e dos permeados.	76

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro II.1 – Ensaio de toxicidade aquática padronizados pela ABNT.	22
Quadro II.2 – Organismos-teste recomendados para controle da ecotoxicidade aguda em efluentes líquidos industriais e sanitários.	30
Quadro III.1 – Preparo de 5000 mL água do mar reconstituída com os seguintes reagentes.	51

NOMENCLATURA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM – American Society for Testing and Materials
ATP – Trifosfato de adenosina
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de cálcio
 CaCO_3 – Carbonato de cálcio
 CH_4 – Metano
 CO_2 – Dióxido de carbono
COMLURB – Companhia Municipal de Limpeza Urbana
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTR – Centro de Tratamento de Resíduos
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DZ – Diretriz
FD – Fator de diluição
FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FT – Fator de toxicidade
 H_3BO_3 – Ácido bórico
INEA – Instituto Estadual do Ambiente
KBr – Brometo de potássio
KCl – Cloreto de potássio
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de magnésio hexahidratado
NA – Não analisado
 Na_2SO_4 – Sulfato de sódio
NaCl – Cloreto de sódio
 NaHCO_3 – Bicarbonato de sódio
 NH_3 – Amônia
NOP – Norma Operacional
NT – Norma Técnica
OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PEAD – Polietileno de alta densidade

PSM – Processos de Separação por Membrana

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de estrôncio hexahidratado

TSK – Trimmed Spearman-Kärber

USEPA – United States Environmental Protection Agency

UT – Unidade de toxicidade

VC – Valor crônico

I – INTRODUÇÃO

Por conta da mudança do estilo de vida das pessoas, crescimento no sistema industrial de produção e outros fatores, a sociedade nas últimas décadas tem consumido mais e, conseqüentemente, gerado um maior volume de resíduos. Esses resíduos são então depositados em diferentes locais, no Brasil, três predominam: aterros sanitários, lixões e aterros controlados (AHMED & LAN, 2012; ABRELPE, 2020).

Dentre esses lugares, os aterros sanitários são a forma ambientalmente correta para disposição desses resíduos. Enquanto isso, os lixões não apresentam qualquer controle no gerenciamento dos resíduos, e os aterros controlados apenas são uma remediação dos danos causados pelos lixões (ABNT, 1992; CORRÊA et al., 2019).

Mesmo que o aterro sanitário seja uma melhor alternativa, ele apresenta, assim como as outras áreas de deposição, a produção de um efluente no qual contém poluentes que podem gerar danos ao meio ambiente, esse conhecido como lixiviado (AZIZ et al., 2010).

O lixiviado é produzido a partir do excesso de água da chuva, que percola as camadas de resíduos sobrepostos em aterros. Esse efluente líquido é constituído de uma série de poluentes provenientes de processos físico-químicos e microbiológicos os quais ocorrem nos resíduos depositados nos aterros. Esse lixiviado de aterro apresenta uma composição complexa, e varia de acordo com diversos fatores, como período do ano, tipos de resíduos depositados etc. (KJELDSEN et al., 2002).

Os ensaios de ecotoxicidade se mostram importantes nesse contexto, pois possibilitam avaliar os danos causados pelo efluente bruto, além de avaliar a eficiência dos tratamentos aplicados. Esse tipo de avaliação é dificilmente alcançado por ensaios físico-químicos, pois são limitados a quantificar os componentes contidos no efluente, mas não avaliam o efeito que pode causar ao ambiente e aos seres-vivos (COSTA et al., 2008).

Para efluentes de composição complexa, assim como o lixiviado de aterro, torna-se fundamental o uso de ensaios de ecotoxicidade como ferramenta de avaliação do ecossistema aquático. Isso ocorre por conta das possíveis interações que os poluentes podem ter entre si, por exemplo, um poluente anular ou diminuir o

efeito tóxico de outro poluente, como ocorre nos casos de efeito antagônico. Ou o inverso, poluentes podem ter seus efeitos tóxicos ampliados uma vez combinados, como nos casos de efeito sinérgico (MOZETO & ZAGATTO, 2014).

Diversos organismos-teste são utilizados nesses ensaios, e diversos ensaios já são padronizados por diversas entidades e organizações, como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), International Standardization Organization (ISO), American Society for Testing and Materials (ASTM) etc. Os ensaios com o peixe, *Danio rerio*, e o microcrustáceo, *Artemia* sp., além de outros organismos já são padronizados pela ABNT. É recomendado que sejam utilizadas espécies sensíveis e ecologicamente representativas para que os resultados sejam facilmente quantificáveis, além disso, a obtenção ou o cultivo desses organismos devem apresentar baixo custo.

Ademais, os ensaios ecotoxicológicos representam um papel importante no gerenciamento ambiental. No Brasil, o artigo 18 da resolução CONAMA nº 453/11 atribuí a responsabilidade aos órgãos ambientais em definir os critérios de ecotoxicidade para descarte em corpos receptores. No Rio de Janeiro, o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) é responsável, definindo os critérios e padrões por meio na NOP-INEA-008.

Para que se possa haver a remoção ou redução dos poluentes, além de diminuir sua toxicidade do efluente, é importante que sejam aplicadas técnicas de tratamento. Isso permite a disposição desse efluente em corpos hídricos causando danos mínimos ao meio ambiente, ou até mesmo possibilitando o seu reúso posterior.

Recentemente, algumas técnicas de tratamento têm recebido certo destaque no tratamento de lixiviados de aterro, como os processos de separação por membrana (PSM), que se apresentam como uma barreira seletiva a fim de então reter poluentes dos efluentes estudados (HABERT et al., 2006).

Diante deste contexto, no presente estudo, foram analisados dois lixiviados: um proveniente do aterro sanitário de Seropédica-RJ, e outro oriundo do aterro controlado de Gericinó-RJ. Nesses dois lixiviados, foi aplicada filtração com membranas de ultrafiltração, seguido de um tratamento com membranas de nanofiltração a fim de reduzir poluentes contidos nesses lixiviados para o organismo *Artemia* sp.

Por conta de haver poucos estudos com o organismo *Artemia* sp. com lixiviados de aterro, este estudo pode ser de grande contribuição para a obtenção de mais resultados para esse organismo, e como ele interage com o lixiviado.

I.1 – OBJETIVO GERAL

Avaliar amostras de lixiviado do aterro sanitário de Seropédica e de Gericinó, após tratamentos de ultrafiltração e nanofiltração para remoção dos poluentes e redução da ecotoxicidade presentes nos efluentes.

I.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os lixiviados oriundos de um aterro em operação e outro em processo de fechamento, em relação à sua composição físico-química e possíveis efeitos ecotoxicológicos.
- Caracterizar os lixiviados de aterro e os permeados obtidos dos processos de separação por membrana com as análises físico-químicas e ecotoxicológicas.
- Observar as diferentes faixas de massa molecular dos componentes do lixiviado de acordo com os PSM aplicados.
- Avaliar a eficiência dos tratamentos de ultrafiltração e nanofiltração aplicados em relação aos parâmetros físico-químicos e de ecotoxicidade.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Ao passar dos anos, o crescimento da geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) tem aumentado significativamente por conta de fatores como crescimento populacional, industrial e mudança no estilo de vida da população, chamando atenção de autoridades e gestores públicos (AHMED & LAN, 2012).

Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) no Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil publicado em 2020 (ABRELPE, 2020), a quantidade de resíduos coletado no Brasil anualmente foi de mais de 72 milhões de toneladas, sendo mais de 38 milhões de toneladas na região sudeste. Além disso, o mesmo estudo mostrou que 17,5% dos resíduos sólidos urbanos foram destinados a lixões, enquanto 23% e 59,5% a aterros controlados e aterros sanitários, respectivamente.

A Figura II.1 apresenta a quantidade de resíduos que são dispostos em lixões, aterros sanitários e controlados respectivamente nas regiões do Brasil entre 2018 e 2019. Os valores mostram um predomínio da disposição dos resíduos em aterros sanitários, mas isso ocorre principalmente pela disposição significativa maior em aterros sanitários na região Sudeste, observando claramente que as outras regiões, com a exceção da região Sul, apresentam uma disposição parecida dos resíduos sólidos nos três locais indicados.

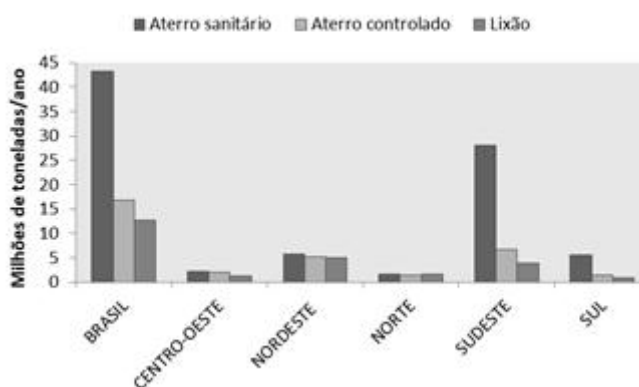


Figura II.1 – Distribuição da quantidade de resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários, controlados e lixões no Brasil e em suas respectivas regiões geográficas. Fonte: ABRELPE (2020).

Sabe-se que a disposição dos resíduos em lixões é feita sem qualquer preparo do terreno, isto faz com que o efluente líquido produzido pela decomposição dos componentes dos resíduos contamine o solo e lençóis freáticos, afetando o meio ambiente. Isso prejudica a toda população, principalmente a que utiliza o lixão como fonte de renda por meio da coleta de materiais recicláveis para venda (NETA, 2011).

Os aterros sanitários são locais de disposição de resíduos sólidos que não causam danos à saúde pública e à segurança desses locais, apresentando como característica principal a redução de impacto ambiental causado pelo descarte do resíduo (ABNT, 1992). Enquanto os aterros controlados são o estágio entre os aterros sanitários e lixão, sendo sua principal característica a cobertura dos resíduos sólidos com solo ou outro material inerte a fim da diminuição de incidência de doenças na região (CORRÊA et al., 2019).

Mesmo utilizados de forma mais segura, os aterros sanitários e controlados, assim como os lixões, apresentam a problemática de geração de lixiviado que pode ser um contaminante para águas superficiais e subterrâneas caso seja descartado de forma inadequada (AZIZ et al., 2010). Isso pode fazer com que haja um grave dano aos ambientes aquáticos, afetando diversos organismos nesses ecossistemas. Considerando os danos que os lixiviados podem causar, diversos tipos de técnicas são desenvolvidos a fim de tratá-los, possibilitando o descarte de forma adequada em corpos d'água ou até mesmo na sua reutilização posterior (RAGAZZI, 2014).

II.1.1 – Fases de decomposição da matéria orgânica

As fases da decomposição da matéria orgânica em aterros apresentam quatro etapas (BARLAZ et al., 1989). A primeira é a fase aeróbia, na qual o oxigênio, presentes em brechas entre os resíduos depositados, é consumido resultando na liberação de CO₂ e a produção do lixiviado resultante da liberação de umidade durante a compactação dos resíduos e da infiltração de águas pluviais através dos rejeitos. Esse processo é finalizado no momento que todo o oxigênio é consumido, sendo isso causado por conta da compactação e cobertura do resíduo com, por exemplo, argila, impossibilitando a renovação do oxigênio nas brechas entre os resíduos. Durando apenas alguns dias (KJELDSEN et al., 2002).

Não contando mais com uma fonte de oxigênio, o processo de decomposição passa a ser anaeróbio. Nesta fase, a matéria orgânica, composta por celulose, hemicelulose e outros compostos orgânicos, é degradada biologicamente. (BARLAZ et al., 1989).

A biodegradação desses componentes ocorre por três diferentes grupos de bactérias. O primeiro grupo hidrolisa os polímeros até monossacarídeos e os fermenta, gerando ácidos carboxílicos e álcoois. O segundo grupo converte os produtos formados na etapa anterior a acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. O último grupo utiliza esses produtos para gerar metano e CO_2 . Durante esse processo, há diminuição de pH por conta da produção de ácidos carboxílicos. Além disso, a DQO atinge um máximo na fase acidogênica (BARLAZ et al., 1989). O primeiro grupo é constituído por bactérias hidrolíticas e fermentativas, o segundo por bactérias acetogênicas, e o último por arqueas metanogênicas (KJELDSEN et al., 2002).

A etapa seguinte, conhecida como fase metanogênica, inicia-se quando a quantidade de metano produzido é mensurada. Ademais, nesse processo, grande parte dos ácidos carboxílicos é consumida e convertida em CO_2 e CH_4 . Por conta disso, o pH do lixiviado começa a se elevar, próximo a neutralidade e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) decai por conta da diminuição da solubilidade e do consumo da matéria orgânica (BARLAZ et al., 1989).

Por fim, a quarta fase, denominada metanogênica estável, na qual se inicia quando a taxa de produção de CH_4 atinge um máximo, e começa a decrescer de acordo com a disponibilidade de ácidos carboxílicos (POHLAND, 1987). Nessa etapa, o pH continua a aumentar pela conversão dos ácidos e a DQO continua diminuindo, restando, em sua maioria, compostos orgânicos recalcitrantes como substâncias húmicas (KJELDSEN et al., 2002).

O tempo para atingir cada fase descrita dependerá de uma série de fatores, principalmente fatores climáticos e de umidade, que podem acelerar o retardar ou processo de decomposição dos resíduos produzidos (KJELDSEN et al., 2002).

Segundo Pohland (1987), as fases poderiam ser descritas por cinco etapas, adicionando uma fase entre a aeróbia e a anaeróbia, essa conhecida como fase de transição. Essa fase seria basicamente a indicação de que a produção de CO_2 e

lixiviado atingiu um patamar suficiente para ocorrer a troca do regime aeróbio para o anaeróbio.

Embora, o aumento de precipitação faz com que se tenha uma produção mais elevada de lixiviado, o regime de chuvas também pode afetar a composição do lixiviado, devido ao fluxo de água onde são depositados os resíduos no aterro. Com o aumento das chuvas, o lixiviado é diluído, havendo assim, redução na concentração dos seus componentes.

Ademais, a taxa de degradação do lixiviado e do resíduo é então reduzida por conta da diminuição de precipitação (TSPARPALI, 2012). Isso é mostrado por conta dos baixos valores dos fatores DBO_5/DQO e $DBO_5/N-NH_4$ encontrados em períodos mais secos, o que exibe uma atenuação na decomposição do lixiviado pelos microrganismos.

II.2 – LIXIVIADO DE ATERRO

II.2.1 – Geração de lixiviados

O efluente líquido gerado pelo excesso de água da chuva, que percola as camadas de lixo sobrepostas em aterros, origina o que é conhecido como lixiviado. Esse lixiviado é constituído de uma série de poluentes provenientes de processos físico-químicos e microbiológicos nos quais ocorrem nos resíduos depositados nos aterros (KJELDSEN et al., 2002).

Ainda que os lixiviados possam apresentar diversas composições de acordo com o aterro estudado, eles apresentam quatro classes de poluentes que são comuns independentemente do aterro: matéria orgânica dissolvida, macropoluentes inorgânicos, metais pesados e orgânicos xenobióticos, como pesticidas e fenóis (CHRISTENSEN et al., 1994).

A concentração desses poluentes dependerá de alguns fatores como tipo de resíduo depositado, período do ano, chuvas, umidade, fases da decomposição dos resíduos do aterro (KJELDSEN et al., 2002), forma de operação do aterro, compactação do lixo, interação com o ambiente e material de cobertura do aterro (UMAR et al., 2010). Dentre eles, as fases de decomposição são bem documentadas na literatura, sendo assim, importante dar a devida atenção para

essas etapas de biodegradação a fim do entendimento da composição dos lixiviados.

II.2.2 – Composição de lixiviados

Em relação à composição geral do lixiviado, os valores de cada parâmetro seguem uma faixa conhecida. Esses parâmetros foram estudados por diversos autores, e Kjeldsen et al. (2002) compilaram os valores obtidos, gerando uma faixa para cada parâmetro estudado que pode ser observado na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Composição geral do lixiviado (valores em mg/l, exceto pH e Condutividade).

Parâmetro	Faixa
pH	4,5 - 9,0
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2.500 – 35.000
Sólidos totais	2.000 – 60.000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	140 – 152.000
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5)	20 – 57.000
Íons cloreto	150 – 4.500
Nitrogênio amoniacal	50 – 2.200
Cálcio	10 – 7.200
Magnésio	30 – 15.000
Ferro	3 – 5.500
Zinco	0,03 – 1.000

Fonte: KJEDSEN et al. (2002).

Pode-se observar que dados obtidos apresentam uma faixa relativamente ampla para todos os parâmetros estudados, embora possa ser mostrado que os lixiviados, em geral, apresentam uma composição de elevada presença de

compostos orgânicos dissolvidos e elevada condutividade. Além disso, pode-se visualizar a presença de diversos componentes inorgânicos em sua composição, destacando-se o nitrogênio amoniacal, íons cloreto, cálcio e ferro.

Sabendo que a composição do lixiviado muda de forma significativa com o passar dos anos, é importante notar o progresso dessa mudança em função do tempo e das fases de decomposição. Ehrig (1983) definiu uma média em relação à composição do lixiviado para duas fases: acidogênica e metanogênica, esses valores podem ser observados na Tabela II.2. Nessa tabela, também pode ser verificada a faixa na qual a composição do lixiviado pode se encaixada, essa descrita por Ehrig em 1988.

Tabela II.2 – Composição do lixiviado nas fases acidogênica e metanogênica (valores em mg/L, exceto pH).

Parâmetro	Fase acidogênica		Fase metanogênica	
	Média	Faixa	Média	Faixa
pH	6,1	4,5 – 7,5	8,0	7,5 – 9
DQO	22.000	6.000-60.000	3.000	500 – 4500
DBO ₅	13.000	4.000-40.000	180	20 – 550
Íons cloreto	2119	-	2119	-
N-amoniaco	741	-	741	-
Cálcio	1.300	10 – 2.500	80	20 – 600
Magnésio	600	50 – 1.150	250	40 – 350
Ferro	925	20 – 2.100	15	3 – 280
Zinco	5.6	0,1 - 120	0,64	0,03 - 4

Fonte: EHRIG (1983) e EHRIG (1988).

Vale destacar a variação do pH entre as duas fases, variando de 4,5 a 9, esse aumento é esperado como descrito anteriormente. Outros parâmetros que sofrem

elevadas variações são a DQO e a DBO₅, devido ao consumo de matéria orgânica do lixiviado, além da diminuição da solubilidade deles por conta da mudança do pH.

É importante salientar os valores dos parâmetros que não variam de forma significativa, como o nitrogênio amoniacal e os íons cloreto, entre as fases de decomposição da matéria orgânica. As concentrações de nitrogênio amoniacal podem permanecer com a mesma grandeza por um período de até 50 anos após a abertura do aterro (HARTMANN & HOFFMANN, 1990), mostrando-se um componente preocupante, pois se apresenta em diversos estudos como principal fonte de toxicidade em lixiviados (WAARA, 2013; BERNARD, 1997; SVENSSON et al., 2005).

A composição do lixiviado pode também ser retratada em relação ao tempo após a abertura do aterro (Tabela II.3).

Tabela II.3 – Composição do lixiviado em relação às fases de decomposição dos resíduos.

Parâmetros	Idade (anos)		
	<1	Entre 1 e 5	>5
pH	<6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DQO (mg/L)	>15.000	3.000 – 15.000	<3.000
DBO ₅ (mg/L)	7.500 – 15.000	1.500 – 7.500	<1.500
N-amoniacal (mg/L)	<400	400	>400

Fonte: GAO, 2015.

Os dados apresentados na Tabela II.3, de fato, representa a tendência da mudança da composição do lixiviado, além disso, é mostrada, de forma aproximada, em que fase de decomposição a matéria orgânica estaria inserida em relação ao tempo.

É importante pontuar que mesmo com essa separação entre fases, os lixiviados provenientes de aterros não apresentam uma fase única. Os lixiviado estariam em uma mistura dessas fases, e a predominância de cada uma dependeria

de diversos fatores como atividade microbiana, condições químicas e físicas, etc (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1989)

Portanto, é possível observar que o lixiviado pode apresentar em sua composição uma vasta diversidade de poluentes. E estes podem ser decompostos em uma taxa mais elevada ou menos elevada, de acordo com os mais variados fatores tanto ambientais, quanto da característica de cada resíduo depositado no aterro. Outros componentes, como o nitrogênio amoniacal, possuem baixa ou nenhuma mudança em sua composição em relação ao tempo (KJELDSEN et al., 2002).

Dado esse contexto, é importante que haja a preocupação ambiental em relação à disposição desse efluente, sendo assim, a aplicação de tecnologias de tratamento eficiente é de extrema necessidade a fim de remover os poluentes do lixiviado (NGO et al, 2008).

II.3 – ECOTOXICOLOGIA

Os ensaios físico-químicos isolados, classicamente aplicados, como DQO, sólidos totais e nitrogênio amoniacal, não apresentam a capacidade de observar os possíveis riscos que as substâncias químicas podem causar ao meio ambiente (COSTA et al., 2008).

A toxicologia ambiental aparece como alternativa a fim de se analisar os efeitos que essas substâncias causam ao ambiente, às cadeias alimentares, aos organismos e às populações. Não tornando o ser humano parte central do estudo como ocorre nas toxicologias forense e clínica, mas como parte integrante do ambiente (COSTA et al., 2008).

Dentro da toxicologia ambiental, há a ecotoxicologia que é a ciência na qual analisa os impactos causados por substâncias químicas ou combinações das mesmas em organismos vivos, além de estudar a interação com seu *habitat* (SILVA, 2015). A ecotoxicidade difere da toxicidade ambiental, pois essa última ainda abrange os efeitos no ambiente sobre a humanidade (COSTA et al., 2008).

A ecotoxicologia também pode ser entendida como a junção de duas áreas do conhecimento: a Ecologia e a toxicologia. A primeira estuda as relações entre os

seres vivos e o ambiente, enquanto a outra observa e analisa os efeitos adversos de poluentes nas comunidades biológicas (ZAGATTO, 2014).

Para realizar um estudo ecotoxicológico, é importante definir as fontes de emissão do poluente, como ele se propaga e suas transformações. Ademais, deve-se observar o risco desse poluente à biota e ao meio ambiente. A Figura II.2 mostra um diagrama relacionando os parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológico (ZAGATTO, 2014).

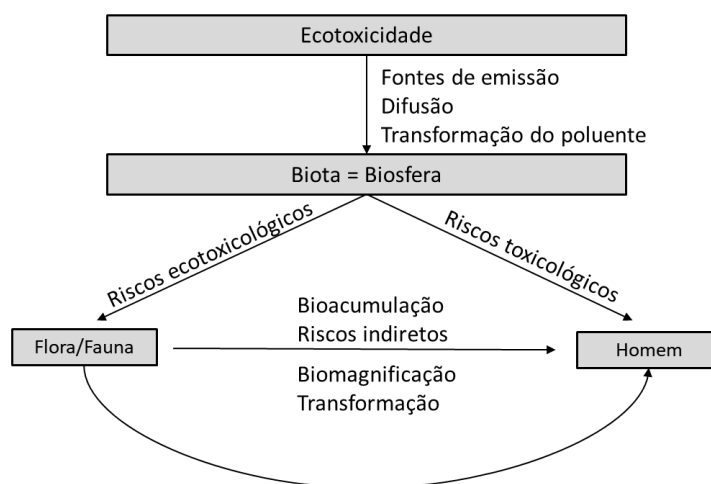


Figura II 2 – Diagrama com os parâmetros necessários para a uma análise ecotoxicológica. Fonte: ZAGATTO (2014).

Nesse trabalho, o foco será na ecotoxicologia aquática, ramo no qual se observa os efeitos tóxicos em ecossistemas aquáticos. Os ensaios nesses ambientes são bastante estudados, pois diversos tipos de poluentes são lançados em corpos hídricos diretamente e/ou indiretamente (COSTA et al., 2008).

II.3.1 – Parâmetros que avaliam a poluição em ambientes aquáticos

As fontes de emissão (ou poluição) em sistemas aquáticos podem ser apresentadas em duas categorias: as pontuais e as difusas ou não pontuais. A primeira trata daquela na qual pode ser identificada no espaço e no tempo, sendo seu maior exemplo, o lançamento de esgoto doméstico urbano em corpos d'água.

As fontes difusas não podem ser identificadas em termos de espaço e de tempo, um exemplo que pode ser citado é o escoamento de pesticidas em áreas cultivadas (MOZETO & ZAGATTO, 2014). As fontes pontuais são relativamente mais fáceis de serem detectadas do que as difusas. As fontes de poluição são apresentadas na Figura II.3.

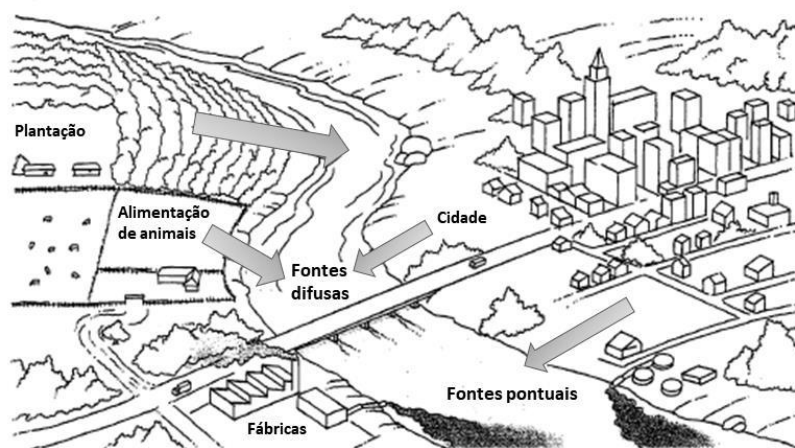


Figura II 3 – Fontes de poluição da água pontuais e difusas. Fonte: Braga (2005) (adaptado).

Os poluentes podem ser difundidos por outros meios além da água. A atmosfera é um importante meio de dispersão de particulados, como os provocados por vulcões e os de origem industrial. Esses particulados podem, então, ser depositados nos solos, em águas superficiais ou sobre a vegetação (MOZETO & ZAGATTO, 2014).

No processo de transporte, os compostos orgânicos e inorgânicos, contaminantes (ou não) podem sofrer alterações em sua concentração, isto é, há a possibilidade de diminuir ou aumentar sua abundância. Isto ocorre por transferência de fase ou por processos de degradação, podendo causar tanto um aumento quanto uma diminuição de seu efeito tóxico (COSTA et al., 2008).

Em se tratando do fenômeno de degradação, que em geral ocorre em compostos orgânicos, pode ocorrer tanto nos sistemas aquáticos quanto em outros ambientes (MOZETO & ZAGATTO, 2014). Esse fenômeno tem a possibilidade de acontecer de diversas formas como em processos de hidrólise, fotólise e biodegradação. Além disso, alguns compostos orgânicos podem apresentar elevada

volatilidade, estes aparecem com menor frequência em sistemas aquáticos (COSTA et al., 2008).

Os compostos inorgânicos aparecem na forma de sedimentos como no caso de metais e substâncias pouco solúveis. Também podem estar presentes na forma dissolvida, alguns apresentando alta solubilidade em meio aquoso (SILVA, 2015).

Por fim, deve-se analisar o efeito tóxico do poluente que os organismos do ambiente são expostos. Esses poluentes podem estar presentes na água, nos sedimentos e nos alimentos. Dependendo da forma que o poluente se apresente, os organismos podem ter contato com ele de formas variadas, por exemplo, por contato dérmico, por ingestão ou por via respiratória (COSTA et al., 2008).

Os efeitos causados podem ser bioquímicos e fisiológicos como em mecanismos de interferência na produção de Adenosina trifosfato (ATP) e distúrbios no processo respiratório dos organismos. Ademais, os poluentes podem gerar efeitos deletérios, isto causa mudanças no ecossistema, por exemplo, na dinâmica de populações e no funcionamento das comunidades (COSTA et al., 2008).

II.3.2 – Efeitos sinérgicos, antagônicos, de potenciação e adição

Em sistemas aquáticos naturais, deve-se levar em consideração que os organismos podem não estar expostos a um único poluente. A presença de mais de um poluente no ambiente pode gerar diferentes efeitos nos organismos expostos (MOZETO & ZAGATTO, 2014, p.29).

Efeitos sinérgicos, antagônicos, de potenciação e de adição podem ser observados. Segundo Mozeto & Zagatto (2014), esses efeitos podem ser descritos da seguinte forma:

- Sinérgicos: ocorrem quando dois contaminantes juntos apresentam um efeito tóxico muito maior do que a soma dos efeitos deles individualmente;
- De potenciação: ocorrem quando um dos contaminantes apresenta efeito tóxico apenas na presença de outro contaminante;

- Antagônicos: ocorrem quando dois contaminantes juntos apresentam um efeito tóxico menor do que a soma dos efeitos deles individualmente;
- Adição: ocorrem quando dois contaminantes juntos apresentam um efeito tóxico igual à soma dos efeitos deles individualmente.

É importante a observação desses efeitos, pois devida a complexidade da interação de diversos componentes em meio aquático, torna-se extremamente difícil prever como cada organismo irá reagir. Deste modo, é essencial que haja um levantamento claro das informações de exposição que as comunidades são submetidas a fim de proteger a vida aquática, além de avaliar o impacto que pode causar à biota (ZAGATTO, 2014).

II.3.3 – Ensaio ecotoxicológicos

A toxicidade de poluentes em meio aquático é avaliada por análises ecotoxicológicas com organismos representativos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarino ou marinho. Diversos testes já são padronizados por diversas entidades e organizações como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a American Society for Testing and Materials (ASTM) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

Esses ensaios podem ter vários fins: avaliar a qualidade de águas, determinar a toxicidade de diferentes substâncias químicas, estabelecer limites máximos de lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos etc. (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

É recomendado que sejam utilizadas espécies sensíveis e ecologicamente representativas para que os resultados sejam facilmente quantificáveis, além disso, a obtenção ou o cultivo desses organismos devem apresentar baixo custo. Ademais, os ensaios devem fornecer informações dos efeitos ambientais do poluente com o máximo de exatidão possível (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

II.3.3.1 – Tipos de ensaios

Os ensaios podem ser realizados tanto em campo quanto em laboratório. As próximas seções são dedicadas à como esses ensaios são realizados, descrevendo também o tempo de exposição e como os organismos são expostos.

Ensaio em campo

Os estudos em campo têm como principal objetivo a observação do efeito real de um poluente no ambiente natural. Em geral, aplicado quando se deseja avaliar um químico, por exemplo, agrotóxico (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014). Nesse caso, aplica-se, geralmente, uma única dose do poluente que provavelmente causará efeito tóxico, ou seja, o pior cenário possível (WALKER, 2001).

Podem-se observar os resultados desse ensaio de diversas formas, por mortalidade de animais, estimativa populacional e sucesso reprodutivo. De modo geral, esse tipo de ensaio é relativamente caro e não é facilmente adotado (WALKER, 2001).

Ensaio em laboratório

Os ensaios realizados em laboratório, usualmente, não conseguem extrapolar seus resultados para escala ambiental, por conta da alta complexidade dos ambientes aquáticos. A maior crítica a esse ensaio diz respeito ao fato dele não ser muito realístico, pois não levam em conta as interações com outros organismos que estão no ambiente. Apesar disso, esses testes, em condições controladas, vêm sendo de grande fonte de informação para avaliar os efeitos ecológicos de contaminantes (COSTA et al., 2008).

O princípio básico desses tipos de ensaios é parecido. Nesses ensaios, os organismos-teste são expostos a diversas concentrações de uma amostra por determinado período. Paralelamente, realiza-se um controle no qual contêm apenas água de diluição, ou seja, água utilizada na manutenção dos cultivos dos organismos-teste. Ao término do ensaio, observam-se os efeitos causados nos

organismos pela amostra, por exemplo, mortalidade. Por fim, determinam-se alguns parâmetros que exprimem os resultados obtidos. Alguns dos parâmetros expressos são CL₅₀ (concentração letal), concentração que causa a mortalidade de 50% dos organismos-teste, CE₅₀ (concentração de efeito), concentração na qual 50% dos organismos são afetados e CENO (concentração de efeito não observado), maior concentração na qual não se observa efeito no organismo-teste (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

Ensaio agudos e crônicos

Segundo Aragão & Araújo (2014), o ensaio de toxicidade agudo é definido como aquele no qual avalia os efeitos, usualmente, mais severos, causados em organismos expostos aos agentes químicos. Geralmente, o período de exposição é mais curto. Os efeitos analisados são, em maior frequência, a mortalidade e a imobilidade dos organismos-teste.

Nos ensaios crônicos, os organismos são expostos a concentrações subletais dos poluentes, assim, geralmente não leva a morte do ser vivo, mas pode causar distúrbios fisiológicos a longo prazo. Essa análise pode ser dividida em três esferas: teste por todo ciclo de vida do organismo, em parte do ciclo de vida e testes funcionais, esses testes estudam os efeitos das substâncias em diversas funções fisiológicas do organismo-teste (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

Sistemas de exposição

A toxicidade de um poluente também leva em consideração o tempo de duração da exposição e a concentração da substância analisada. Segundo Aragão & Araújo (2014), por conta de diversos fatores, como volatilidade e degradação de algumas substâncias, utilizam-se diferentes sistemas, os quais podem ser:

- Estáticos: os organismos são expostos à mesma solução teste durante todo o ensaio. É recomendada para ensaios que durem por volta de 48 horas com substâncias não voláteis e com boa estabilidade;

- Semiestáticos: intermediários entre os estáticos e os de fluxo contínuo. De tempos em tempos há renovação da amostra de suas devidas diluições, ou troca parcial das mesmas. Utilizado em casos nos quais o poluente não seja muito estável ou ensaios mais prolongados;
- De fluxo contínuo: neste processo, as amostras e suas devidas diluições fluem continuamente através dos recipientes onde se encontram os organismos-teste. Aplicado para substâncias que se degradam rapidamente e agentes químicos voláteis. Utilizado principalmente para ensaios crônicos.

II.3.3.2 – Expressão dos resultados

Os efeitos tóxicos, como citado nas seções anteriores, são avaliados por meio de variáveis biológicas como letalidade, imobilidade, alteração no desenvolvimento, crescimento, reprodução, metabolismo, fisiologia e comportamento dos organismos-teste (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

Os resultados podem ser expressos por meio do cálculo da concentração mediana causadora de efeito adverso a 50% dos organismos-teste, registrando o período de exposição dos mesmos (48, 72 ou 96 horas, por exemplo). Em ensaios agudos, geralmente, calculam-se os parâmetros CL_{50} , a concentração que causa a mortalidade de 50% dos organismos-teste e CE_{50} , que é a concentração na qual 50% dos organismos são afetados (ARAGÃO & ARAÚJO, 2014).

Em ensaios crônicos, obtêm-se os parâmetros CENO, a maior concentração na qual não se observa efeito no organismo-teste, e o CEO (menor concentração que causa efeito no organismo-teste), menor concentração que causa efeito no organismo-teste estatisticamente. A partir da média geométrica desses dois parâmetros, o valor crônico (VC) é obtido. Segundo Walker (2001), a utilização dos parâmetros CENO e CEO não se restringem apenas aos ensaios crônicos, permitindo o uso em ensaios agudos também. A Figura II.4 demonstra graficamente esses parâmetros.

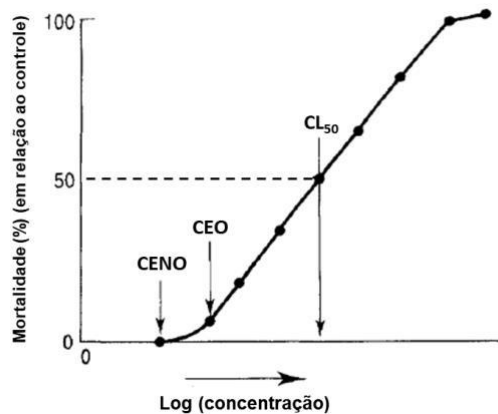


Figura II.4 – Exemplo de expressão de resultados para um ensaio de toxicidade aquática após 96 horas de exposição do organismo-teste. Os parâmetros CENO, CEO e CL_{50} são representados. Fonte: WALKER (2001) (adaptado).

II.3.3.3 - Análise estatística

Ao se realizar um ensaio, observa-se que os resultados do ensaio deve apresentar uma distribuição normal, ou seja, grande parte dos organismos responde em torno do valor central medido. Enquanto isso, uma menor parcela pode ter um comportamento de menor ou de maior resistência aos efeitos do poluente (BURATINI & BERTOLETTI, 2014).

Geralmente, os ensaios são realizados a fim da obtenção de efeito em 50% da população exposta. Isso é realizado a fim de que haja precisão dos resultados obtidos, determinar efeitos que ocorrem em 99% ou 1% da população pode apresentar um limite de confiança relativamente elevado, ou seja, com menor precisão (BURATINI & BERTOLETTI, 2014).

A fim de obter os valores de CL_{50} e CE_{50} , podem ser utilizados diversos métodos estatísticos, dentre eles estão os métodos paramétricos e não paramétricos. Os métodos paramétricos são àqueles nos quais se pode descrever a relação entre concentração e resposta por uma função matemática definida, o método de probitos, de Litchfield-Wilcoxon são alguns exemplos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

Os métodos não paramétricos, diferentemente dos paramétricos, não podem ser descritos por funções matemáticas definidas. Podem-se citar os métodos de

média móvel, Spearman-Karber e Trimmed Spearman-Karber como exemplo (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

A Figura II.5 com um fluxograma apresenta os principais métodos para cálculo dos parâmetros citados. Esses métodos são geralmente utilizados com auxílio de programas computacionais, devido o grande esforço para se realizar os cálculos manualmente.

O método de Probitos consiste na conversão da proporção de mortalidades com uma transformação de Probitos e se aplica logaritmo decima (\log_{10}) nas concentrações estudadas. Assume-se que a relação entre \log_{10} da concentração e a transformação de probitos seja linear. Além disso, a proporção de mortalidade deve passar de 0,5 e deve haver pelo menos duas concentrações com efeito observado entre 0 e 100% (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

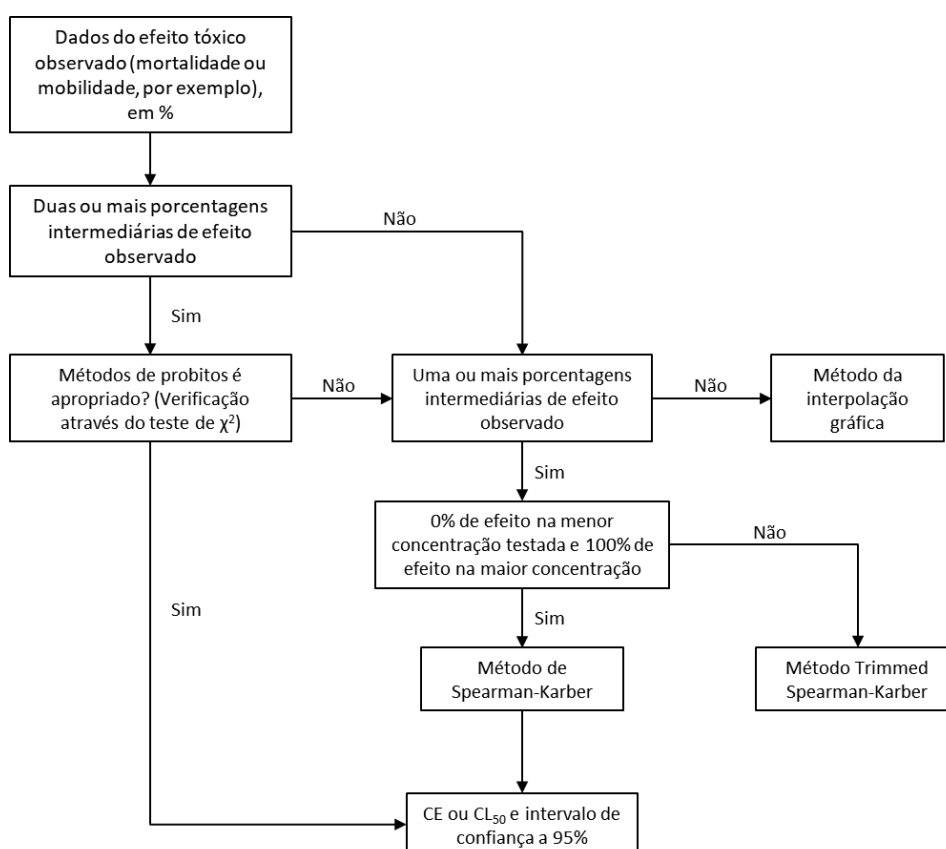


Figura II.5 – Fluxograma para determinação de CE_{50} e CL_{50} em testes de toxicidade aguda com múltiplas concentrações. Fonte: UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002 (adaptado).

O método de Spearman-Karber estima a média da distribuição do \log_{10} da tolerância. Caso as respostas não estejam monotonicamente crescente com o aumento da concentração da amostra, deve-se haver ajuste dos dados. Seu uso é recomendado quando o método de Probitos não se encaixa aos dados.

Quando a porcentagem de efeito no controle é diferente de zero, aplica-se a correção de Abbott. Realizado o ajuste, as proporções de efeito na concentração mais baixa e na mais elevada da amostra devem ser 0 e 1 respectivamente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

O método Trimmed Spearman-Karber (TSK) é uma modificação do método de Spearman-Karber. Ele permite também a análise dos dados quando esses não estão em ordem monotonicamente crescente em função da concentração da solução-teste. Diferentemente do método de Spearman-Karber, o TSK considera um conjunto de dados no qual a concentração mais elevada não tenha uma letalidade ou efeito de 100 % ou que a concentração mais baixa apresente efeito ou letalidade (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

Esse problema é contornado, a partir da aplicação de um valor (α) na faixa entre zero e 50, permitindo o corte de alguns dados de concentração/letalidade, assim possibilitando o cálculo do valor de CL_{50} (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2002).

II.4 – ORGANISMOS-TESTE

Para utilizar um organismo nos ensaios de ecotoxicidade, é necessário levar em consideração alguns critérios importantes como a sensibilidade do organismo, a disponibilidade de tal no ambiente, estabilidade genética e ampla distribuição geográfica. Embora isso seja desejado, não há um único organismo que preencha todos os requisitos para todos os ecossistemas estudados (DOMINGUES & BERTOLETTI, 2014).

Sendo assim, uma alternativa pode ser a utilização de espécies de diferentes níveis tróficos a fim de se ter um panorama representativo do ambiente aquático estudado (COSTA et al., 2008). Os níveis tróficos do ambiente aquático podem ser divididos em quatro: organismos produtores (algas), consumidores primários (zooplâncton), consumidores secundários (peixes) e decompositores (bactérias)

(ARENZON et. al, 2013). Entretanto, por questões econômicas e práticas, algumas análises são realizadas apenas com um organismo-teste (COSTA et al., 2008).

Como já mencionado, diversas organizações e entidades desenvolvem a padronização de alguns ensaios ecotoxicológicos. Alguns dos ensaios e seus respectivos organismos estão relacionados no Quadro II.1.

Quadro II.1 – Ensaios de toxicidade aquática padronizados pela ABNT.

Ensaio	Nº da norma
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica método de ensaio com algas (<i>Chlorophyceae</i>)	ABNT NBR 12648:2018
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com misídeos (<i>Crustacea</i>)	ABNT NBR 15308:2017
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com <i>Ceriodaphnia spp</i> (<i>Crustacea</i> , <i>Cladocera</i>)	ABNT NBR 13373:2017
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com peixes (<i>Cyprinidae</i>)	ABNT NBR 15088:2016
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com <i>Artemia</i> sp (<i>Crustacea</i> , <i>Brachiopoda</i>)	ABNT NBR 16530:2016
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com <i>Daphnia spp</i> (<i>Crustacea</i> , <i>Cladocera</i>)	ABNT NBR 12713:2016
Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica de curta duração – Método de ensaio com peixes	ABNT NBR 15499:2015

II.4.1 – *Artemia* sp.

Artemia sp. é um microcrustáceo pertencente ao filo Arthropoda, ordem Anostraca, apresentam corpo segmentado dividido em cabeça, tórax e abdômen, e seu tamanho varia de 8 a 12 mm na fase adulta, sendo as fêmeas em geral maiores que os machos (CRIEL, 2002). Esses organismos vivem em ambientes aquáticos de elevada salinidade, tão extremos que seus predadores dificilmente sobrevivem a tais condições (ABATZOPOULOS, 2002).

Embora habitem essas regiões, são organismos bem flexíveis a mudanças de salinidade, temperatura e composição iônica do meio. Isso permite que a *Artemia* sp. seja encontrada em diversas regiões do mundo, apresentando assim, uma grande capacidade adaptativa. Triantaphyllidis (1998) reporta em seu trabalho mais de 500 sítios naturais onde foi verificada a presença de *Artemia* sp., sendo esses organismos distribuídos em todos os continentes do mundo.

II.4.1.1 – Ciclo de vida

O ciclo de vida da *Artemia* sp. é iniciado com a reprodução na qual pode ser ovípara ou ovovivípara (Figura II.6), dependendo das condições do meio onde o organismo se encontra (PODRABSKY & HAND, 2015). Na reprodução ovípara há liberação dos cistos do corpo da fêmea, esses cistos dependendo das condições ambientais podem ir para um estado de diapausa ou se desenvolverem em náuplios. Já na ovovivípara, os cistos se desenvolvem internamente e depois são liberados na forma de náuplios livres.

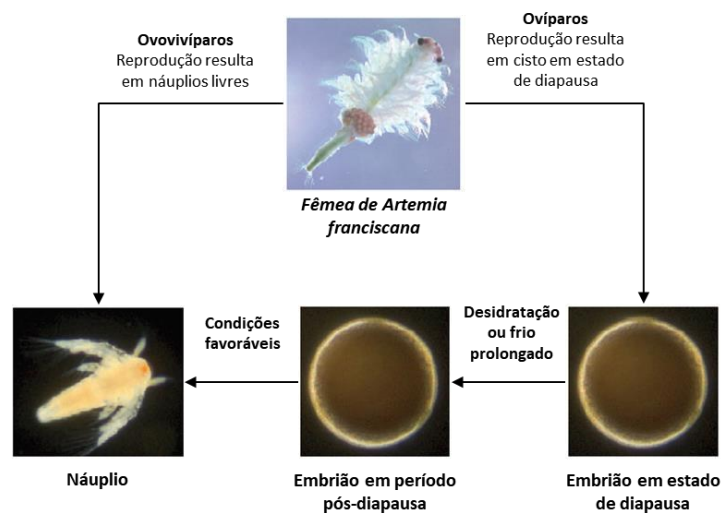


Figura II.6 – Diferentes tipos de reprodução da *Artemia franciscana* Fonte: Podrabsky & Hand (2015) (Adaptado).

O processo de eclosão do cisto é mostrado na Figura II.7. O período para que o cisto se desenvolva após a diapausa dura entre 12 e 24 horas, dependendo da temperatura e salinidade, o embrião do organismo se manifesta entre 2 a 4 horas eclodindo para fase de náuplio-I (CLEGG, 2002).

A próxima etapa do desenvolvimento da larva é conhecido como metanúplio, na qual compreende as fases de náuplios de II a V, ou de forma mais simplificada, entre o segundo e quinto dia após ocorrer a eclosão dos cistos (BENGTSON, 1990). Por fim, chegam à fase adulta, fechando-se o ciclo.

A grande resistência desses organismos é observada nos diferentes estágios do seu ciclo de vida. Os cistos, por exemplo, podem sobreviver por anos em severos casos de desidratação, após se reidratar, eles podem eclodir e as larvas são geradas. Isso é possível, pois os cistos ficam em estado de diapausa, mecanismo programado que impede a progressão do desenvolvimento do organismo até ser exposto a condições favoráveis para seu crescimento (PODRABSKY & HAND, 2015).

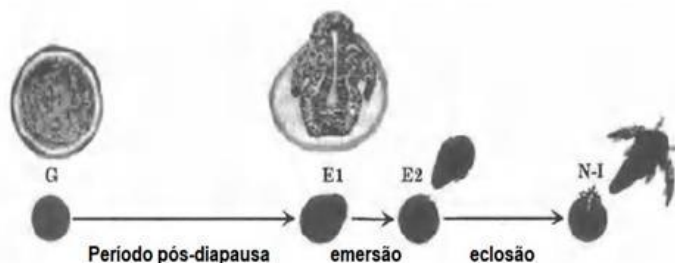


Figura II.7 – processo de eclosão do cisto de *Artemia* sp. O cisto ativado (G) passa pelo período pós-diapausa, seguindo para os estágios de emersão (E1) e (E2), gerando então a primeira fase larval do organismo (N-I). Fonte: Clegg (2002).

Já na fase adulta, esses organismos apresentam um sistema de adaptação muito eficiente para concentrações baixas de oxigênio dissolvido no meio, permitindo sua sobrevivência (CLEGG, 2002).

II.4.1.2 - Aplicações

No que se referem à aplicação, a *Artemia* sp. se mostra interessante em diversos setores. A principal utilização está na aquicultura que elevou sua importância a partir da década de 30 com aquários mantendo esses microcrustáceos como dieta natural de larvas de peixes (DHONT & SORGELOOS, 2002). Os cistos da *Artemia* sp. apresentavam um baixo custo até os anos 80, época na qual houve

grande dificuldade na produção de cistos e grande demanda, elevando seu preço e apenas chegando a níveis razoáveis no final do século XX.

Esses organismos conseguem ser uma boa fonte de nutrientes. Por serem tratados com um filtro não seletivo, conseguem pela técnica de bioencapsulamento aumentar o valor nutricional das fases iniciais de vida, sendo um alimento importante para diversos organismos. Outra aplicação está em utilizar este organismo na produção de sal por evaporação de água do mar, a *Artemia* sp. apresenta papel importante na inibição do crescimento de algas que comprometem a pureza do sal produzido (DHONT & SORGELOOS, 2002).

Ademais, como forma de observar a toxicidade de determinados efluentes e substâncias químicas, esses organismos são aplicados em ensaios de ecotoxicidade. Sua aplicação pode ser feita pela observação da taxa de eclosão dos cistos de *Artemia* sp. ou no fator deletério causado nos organismos nas primeiras horas de vida (DHONT & SORGELOOS, 2002).

No Brasil, é recomendado utilizar a norma da ABNT 16530 (2016) a fim de realizar os ensaios de ecotoxicidade, sendo utilizada a fase de náuplio II e III. Os ensaios devem ocorrer dentro dessas fases, pois diferentes fases do organismo não apresentam a sensibilidade desejada para o teste (ABNT, 2016).

II.4.2 – Toxicidade em lixiviados

Pela presença de contaminantes no lixiviado, há uma preocupação em relação aos prejuízos causados no ambiente (RAGAZZI, 2014). Diversos organismos aquáticos podem ser afetados com a disposição dos lixiviados em corpos hídricos. Nesse caso, o estudo dos efeitos tóxicos causados também é importante na caracterização do lixiviado. O conhecimento dos componentes (ou da interação deles) que afetam os organismos é de grande valia para a remoção da toxicidade do efluente e definição de rotas de tratamento (WAARA, 2013).

Segundo Waara (2013), os lixiviados de aterro sanitário apresentam resultados variáveis dependendo do organismo-teste utilizado, e nem todos lixiviados são tóxicos a todos os organismos-teste. O peixe *Danio rerio*, o microcrustáceo *Artemia salina* e a bactéria *Vibrio fischeri* são exemplos de organismos-teste utilizados em ensaios toxicológicos com lixiviados.

Outros estudos buscam também avaliar a toxicidade de lixiviados de diversas partes do mundo. A Tabela II.4 mostra valores encontrados de CL₅₀ para alguns organismos-teste utilizados em ensaios de ecotoxicidade com diversos aterros e lixões na América do Sul (SILVA, 2009; OLIVERO-VERBEL, 2008; SILVA, 2004; MOURA, 2008; SISINNO, 2000) e Europa (BERNARD et al., 1996; ISIDORI et al., 2003; SVENSSON et al., 2005).

É possível observar que os valores encontrados na literatura (Tabela II.4) podem variar significativamente dependendo dos organismos utilizados e/ou aterros estudados. Mesmo com essa variação, os valores refletem a elevada toxicidade dos efluentes produzidos em aterros sanitários e lixões, apresentando danos significativos aos organismos de ambientes aquáticos em contato com baixas concentrações do lixiviado.

Nitrogênio amoniacal é geralmente detectado como principal fonte de toxicidade, além disso, alta condutividade e alcalinidade juntas ou combinadas contribuem para toxicidade. Como os lixiviados, em geral, apresentam elevados valores de pH, a alcalinidade mantém o pH elevado, fora da faixa aceitável para sobrevivência do organismo-teste (WAARA, 2013; BERNARD, 1997; SVENSSON et al., 2005).

É importante ressaltar que devida à complexidade da constituição desses efluentes, outros componentes, por exemplo, íons cloreto ou zinco, podem apresentar relevante influência na toxicidade de lixiviados (KJELDSEN et al., 2002). Além disso, deve-se ressaltar que os resultados podem ser diferentes, dependendo do organismo-teste utilizado (Tabela II.4). As técnicas de tratamento de lixiviados de aterro devem levar em conta a remoção de toxicidade como um importante fator nas suas projeções, e não apenas a redução da presença de contaminantes nesses efluentes (SILVA, 2004).

Tabela II.4 – Exemplo de valores de CL₅₀ (%) para organismos aquáticos de três níveis tróficos distintos encontrados para lixiviado.

<i>Vibrio fischeri</i> ¹			
	BAUN et al. (2004) ^a	BERNARD et al. (1996) ^b	ISIDORI et al. (2003) ^c
15 min	1,3 – 6,1	2,3 – 90,9	41,7
<i>Artemia sp.</i>			
	OLIVERO-VERBEL (2008) ^d	SVENSSON et al. (2005) ^e	SILVA et al. (2004) ^f
24h	3,41 – 39,33	≅ 75	-
48h	3,2 – 39,02	-	11,9 – 25,6
<i>Danio rerio</i>			
	SILVA et al. (2004) ^f	MOURA (2008) ^f	SILVA (2009) ^f
48 h	2,2	1,72	2,21

^a – Lixiviados provenientes de aterros da Dinamarca (6 em operação e 4 não mais) Todos com mais de 15 anos de operação.

^b – Amostras (25) de lixiviados de 14 diferentes aterros da França, os aterros não são especificados, a ideia era mostrar um aspecto geral desses lixiviados.

^c – Dois aterros municipais no sul da Itália, fora de operação por mais de 5 anos.

^d – Lixiviado do aterro sanitário da cidade de Cartagena na Colômbia, operado entre 1965 até 2001.

^e – Lixiviado do aterro de Kristianstad na Suécia, aberto por mais de cinco anos.

^f – Aterro de Gramacho-RJ com operação por mais de 20 anos.

¹Para ensaios com *Vibrio fischeri*, é utilizado o parâmetro CE₅₀ (%).

II.5 – LEGISLAÇÃO VIGENTE

O uso de ensaios ecotoxicológicos, ao longo dos anos, tem a sua importância como instrumento no gerenciamento ambiental, isto se deve a exigência de tais análises em diversas leis, decretos, resoluções e portarias no Brasil.

É importante a diferenciação entre critérios e padrões de qualidade de águas. Os critérios se referem aos dados científicos, gerando limites recomendáveis, enquanto os padrões levam em consideração os dados científicos, fatores políticos, econômicos e sociais do país, além de aspectos relativos ao uso e manejo de águas. Ou seja, após o estabelecimento de limites pelos critérios, os padrões são determinados e exigidos pela lei (BERTOLETTI & ZAGATTO, 2014).

Essa diferenciação se torna necessária, pois a maioria dos limites permissíveis de várias substâncias tem como origem os critérios de países do hemisfério norte (BERTOLETTI & ZAGATTO, 2014). Conseqüentemente, não considera as condições ambientais de cada país, como o Brasil.

A legislação vigente no Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/05 alterada por resoluções posteriores, sendo a última, a Resolução CONAMA nº 430/11, apontando no seu artigo 18 que o efluente lançado “não deve causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidas pelo órgão ambiental competente”.

Além disso, o mesmo artigo descreve que os “critérios de ecotoxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes”. No Estado do Rio de Janeiro, o órgão ambiental responsável é o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), que define os critérios e padrões na NOP-INEA-008.

Nessa norma, são determinados novos critérios e padrões de ecotoxicidade aguda a fim de caracterizar efluentes líquidos que são lançados em corpos hídricos superficiais localizados no Estado do Rio de Janeiro. Essa norma, ao ser publicada no ano de 2018, revoga a NT-213.R-4 – Critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais, aprovada e publicada em 1990 (INEA, 2018).

A antiga norma tinha como objetivo a proteção dos corpos d'água da ocorrência de toxicidade aguda em organismos aquáticos vivos de acordo com a NT-202.R-10 (Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos) e a DZ-209.R-2 (Diretriz de controle de efluentes líquidos industriais).

Vale ressaltar que a NT-213.R-4 não contemplava efluentes com salinidade superior a 5‰. Para esses, a extinta Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) definia os critérios necessários para o lançamento em corpos d'água salobros ou salinos.

Ademais, a norma precedente definia como 8 (oito) o número de unidade de toxicidade (UT) aguda limite para testes com o peixes *Danio rerio*, sendo que, posteriormente, poderia haver a inclusão de outros organismos-testes (algas, crustáceos e bactérias) a fim de se estabelecer novos padrões de toxicidade aguda (INEA, 1990).

Agora com a NOP-INEA-008, fica recomendado que a escolha dos organismos-teste para ensaios de ecotoxicidade aguda em efluentes líquidos industriais e sanitários devem seguir os critérios nos quais envolvem os valores obtidos para salinidade ou condutividade dos efluentes estudados. Sendo assim, não há mais a restrição que limitava o espectro de estudo em relação à salinidade.

O Quadro II.2 relaciona os parâmetros utilizados como critérios e os organismos sugeridos.

Quadro II.2 – Organismos-teste recomendados para controle da ecotoxicidade aguda em efluentes líquidos industriais e sanitários.

Critérios	Organismos-teste
Efluentes com: a) Salinidade menor ou igual a 0,5 ‰ ou b) Condutividade menor ou igual a 1066µS/cm	Peixes (<i>Danio rerio</i> e <i>Pimephales promenales</i>), Crustáceos (<i>Daphnia</i> spp) e Bactérias luminescentes (<i>Vibrio fischeri</i>)
Efluentes com: a) Salinidade maior que 0,5‰ ou b) Condutividade maior que 1066µS/cm	Crustáceos Misideos (<i>Mysidiopsis juniae</i> e <i>Mysidium gracile</i>), Bactéria luminescente (<i>Vibrio fischeri</i>), Crustáceos Branchiopoda (<i>Artemia</i> sp.)

Fonte: INEA – Critérios e padrões para controle da ecotoxicidade aguda em efluentes líquidos, 2018.

Segundo a legislação atual, fica vedado o lançamento de efluentes líquidos que apresentem um fator de toxicidade (FT) superior a 8 (oito). Atualmente, os testes devem ser realizados com ao menos dois organismos-testes nos quais pertençam a dois níveis tróficos distintos, caso um dos testes apresente um número de unidade de toxicidade superior a 8, fica proibido o lançamento do efluente líquido no corpo receptor.

O fator de toxicidade é definido como maior concentração da amostra na qual não se observa efeito tóxico no organismo-teste (INEA, 2018). Ele deve ser expresso pelo fator de diluição (FD) correspondente, definido basicamente como o número de vezes a amostra foi diluída (ABNT, 2016).

É importante salientar que a presente norma orienta as análises em relação ao efluente no qual deseja ser estudado, ou seja, a decisão, em relação, a qual organismo-teste será escolhido para a avaliação do efluente depende apenas das características intrínsecas do próprio efluente líquido, neste caso, os valores de salinidade ou de condutividade.

II.6 – TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os efluentes podem ser tratados por diversas técnicas largamente utilizadas classicamente como os tratamentos físico-químicos: adsorção, precipitação, coagulação/floculação. Além desses tratamentos, podem ser também usadas técnicas de tratamento biológico como os aeróbicos e anaeróbicos (METCALF & EDDY, 2014).

Os tratamentos biológicos têm entre seus principais objetivos a mineralização de compostos orgânicos biodegradáveis, remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo do efluente, além disso, pode-se utilizar dos flocos biológicos e biofilmes a fim de reter suspensões coloidais. Essas técnicas podem ser utilizadas tanto em uma purificação mais robusta quanto em um tratamento final mais refinado do efluente (METCALF & EDDY, 2013).

Já os tratamentos físico-químicos podem ser utilizados de diversas formas como associando das forças físicas e de reações químicas a fim de remover determinados constituintes do efluente. Esses tratamentos muitas vezes são usados anteriormente aos processos biológicos para remoção de substâncias tóxicas que possam prejudicar os organismos utilizados em tratamentos biológicos (METCALF & EDDY, 2014).

Alguns tipos de tratamento têm recebido uma atenção significativa recentemente como os processos de separação por membrana (PSM), que utilizam como barreira seletiva membranas sintéticas e, por meio disso, é possível separar, concentrar e purificar substâncias (HABERT et al., 2006).

II.6.1 – Sistema de membranas

Os processos de separação por membrana (PSM) têm sido utilizados em diversos setores industriais como, por exemplo, em tratamento de águas industriais e municipais. O desenvolvimento dessa técnica é relativamente recente, comparando com os processos clássicos. Na década de 1930, os processos de diálise e microfiltração já eram utilizados em pequena escala (HABERT et al., 2006).

Duas décadas depois, os PSM começaram a interessar o meio científico, sendo estudados em projetos estadunidenses a fim da dessalinização de águas. Na década de 1980, foi possível a partir dos estudos da morfologia das membranas, e do desenvolvimento de membranas compostas, aplicar as membranas em escala industrial (HABERT et al., 2006). Nesse período, os processos de ultrafiltração, microfiltração, osmose inversa e eletrodialise eram então utilizados em escala industrial (BAKER, 2004).

Os PSM consistem basicamente de um sistema no qual utiliza de uma membrana sintética como barreira seletiva a fim de reter espécies indesejáveis contidas no meio líquido. O líquido que atravessa a membrana é conhecido como permeado, enquanto as espécies retidas são chamadas de concentrado (METCALF & EDDY, 2014). A Figura II.8 mostra um esquema representando esse processo.

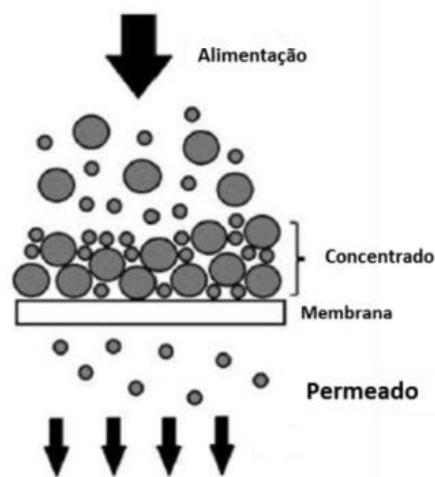


Figura II.8 – Esquema caracterizando a alimentação, o concentrado e o permeado de um processo de separação por membranas frontal. Fonte: Ghiggi (2014) (adaptado).

II.6.2 – Classificação das membranas

As membranas podem ser classificadas em relação a sua morfologia, sendo assim, divididas em dois grandes grupos: as densas e as porosas. As classificadas como densas são as que apresentam no transporte dos componentes os processos de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana (BAKER,

2004). Enquanto as porosas são as que transportam o permeado em uma fase fluida contínua, preenchendo os poros da membrana (HABERT et al., 2006).

Embora haja essa divisão simplificada, as membranas podem apresentar as duas morfologias, devendo assim, estender a classificação para o mecanismo predominante e pela distribuição morfológica da membrana. A Figura II.9 resume em um diagrama extensão dessa classificação.

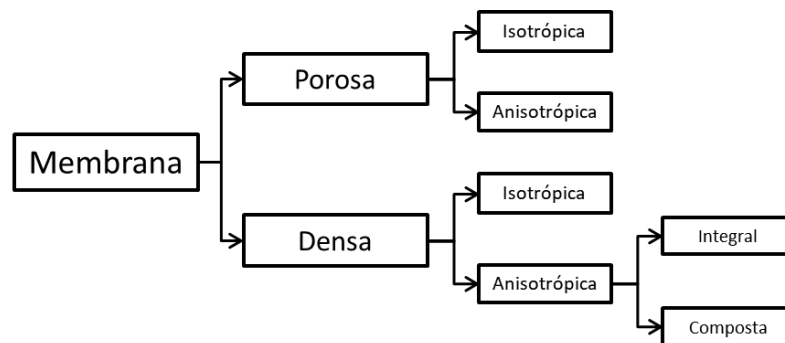


Figura II.9 – Diagrama de classificação das membranas em relação a sua morfologia. Fonte: Habert (2006) (adaptado).

As membranas isotrópicas são as que apresentam distribuição homogênea (simétrica) em toda extensão da membrana, enquanto a de distribuição heterogênea (assimétrica) é conhecida como anisotrópica (BAKER, 2004). Outro ponto que deve ser observado é em relação à distribuição do material na qual a membrana é constituída ao longo de sua seção transversal como exposto na Figura II.10.

Dentro da classificação anisotrópica, caso a membrana apresente apenas um material na sua constituição é descrita como integral, caso apresente mais de um é caracterizada como composta (HABERT et al., 2006).

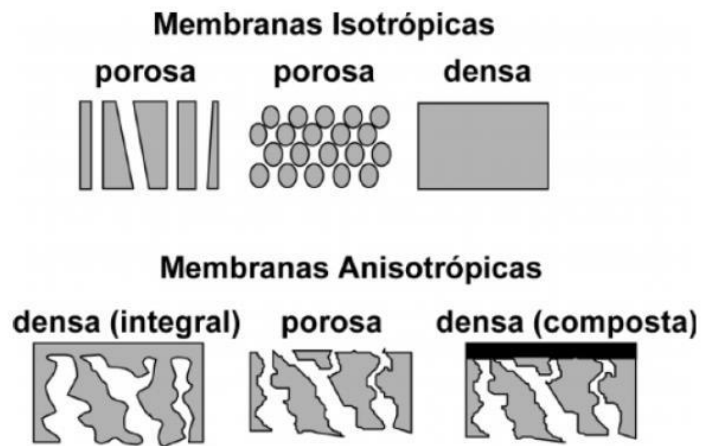


Figura II.10 – Seção transversal dos diferentes tipos de morfologias para membranas. Fonte: Habert (2006).

II.6.3 - Materiais

As membranas comerciais podem apresentar em sua composição dois tipos de materiais: materiais orgânicos ou materiais inorgânicos. Os orgânicos são em sua maioria polímeros, enquanto os inorgânicos podem ser feitos de metais ou de compostos cerâmicos (BAKER, 2004). Os dois tipos são capazes de ser aplicadas na obtenção de membranas densas ou porosas, de acordo com o objetivo do tratamento (HABERT et al., 2006).

No caso das porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais a atravessarão. Comumente, para esse tipo, deve-se utilizar um material que não afete a capacidade seletiva (HABERT et al., 2006). Enquanto para as membranas densas, é de grande importância o material apresentar certa interação com as espécies que devem ser filtradas. Apresentando um papel fundamental na seletividade e eficiência do processo (BAKER, 2004).

II.6.4 – Forças motrizes

A fim de se haver o transporte através da membrana, deve-se aplicar uma força motriz que age sobre o fluido a ser transportado. São aplicadas diferentes tipos de forças motrizes, dependendo da membrana utilizada. Comercialmente, são

aplicados como força motriz os gradientes de potencial químico e/ou de potencial elétrico. Geralmente, pode-se expressar o potencial químico em termos de gradiente de pressão. De acordo com a morfologia da membrana, o transporte ocorre por difusão ou convecção (HABERT et al., 2006). Além disso, a capacidade seletiva é estabelecida em função da morfologia da membrana.

Para membranas porosas, a capacidade seletiva é diretamente associada ao tamanho de seus poros. O fluxo de permeado nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração é basicamente convectivo, pois a força motriz desses processos é em relação ao gradiente de pressão. Enquanto no processo de diálise, a concentração das espécies através da membrana é o fator mais impactante no fluxo de permeado, sendo assim, apresentando natureza difusiva (HABERT et al., 2006).

Para membranas densas, o fluxo de permeado é descrito como difusiva, independentemente da força motriz aplicada. Pois, a capacidade seletiva dessas membranas depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana. Alguns exemplos são a osmose inversa e a pervaporação (BAKER, 2004).

II.6.5 – Processos que utilizam pressão como força motriz

A utilização da pressão como força motriz, de modo geral, é aplicada em processos de separação por membrana. Os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são exemplos comuns da aplicação dessa força motriz. Esses quatro podem ser estudados como processos de filtração clássica com poros mais fechados, embora não possa se considerar a existência de poros na osmose inversa. (HABERT et al., 2006). A Figura II.11 mostra de forma simplificada as espécies retidas para cada um dos quatro processos.

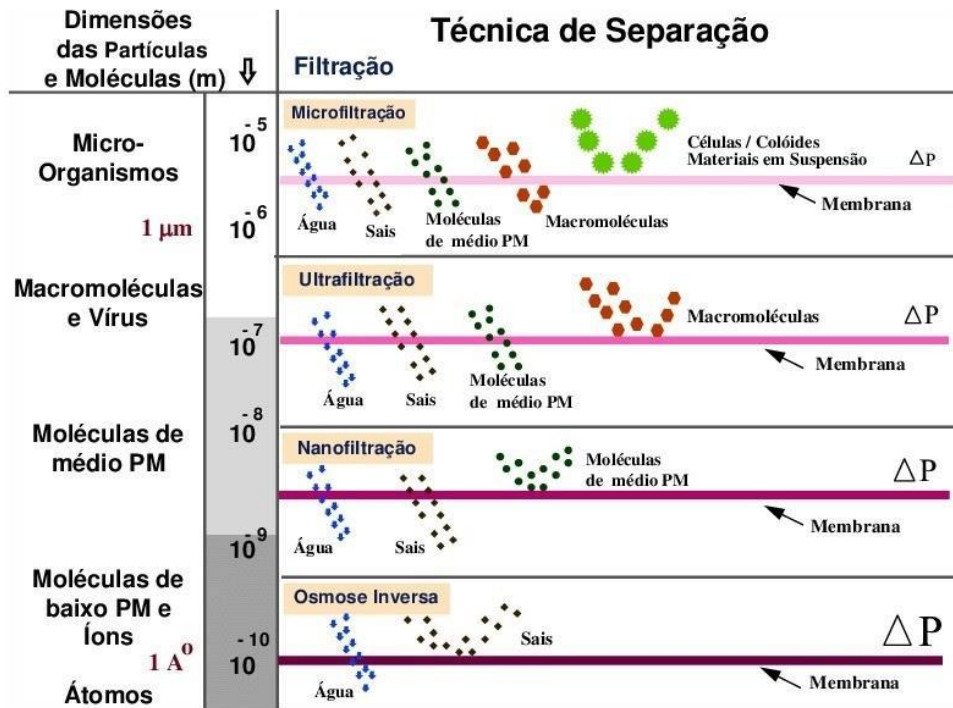


Figura II.11 – Espécies retidas de acordo com cada processo de separação por membranas na qual utiliza pressão como força motriz. Fonte: Habert (2006).

Dos quatro processos, a microfiltração apresenta os maiores poros, variando entre 1 e 10 μm , indicado para retenção de materiais em suspensão e emulsões. Em geral, são aplicadas pressões que raramente atingem um valor superior a 3 bar (BAKER, 2004).

A ultrafiltração é utilizada com o objetivo de purificar amostras que contenham macromoléculas, seus poros variam entre 1 e 100 nm, sendo capaz de reter compostos com massa molecular superior a 5000 Da. As pressões utilizadas variam entre 2 e 10 bar (HABERT et al., 2006).

Já a nanofiltração consegue reter compostos de até 500 Da, sendo o limite superior para a ultrafiltração e o inferior para a osmose inversa. A nanofiltração é o processo mais recente dos quatro descritos. A pressão aplicada varia de 5 a 25 atm (HABERT et al., 2006).

A osmose inversa tem como objetivo principal reter solutos de baixa massa molecular como sais e glicose. Nesse processo, há uma grande resistência à permeação, sendo assim, necessária uma aplicação de elevadas pressões, superiores a 15 bar (HABERT et al., 2006).

II.6.6 – Tipos de escoamento em PSM

A PSM pode ser realizada com dois tipos distintos de escoamento da alimentação, pode ser escoamento tangencial ou frontal. No frontal, a alimentação é feita perpendicularmente, enquanto os materiais retidos ficam na superfície da mesma, acumulando-se (HABERT et al., 2006). Este acúmulo pode, ao longo do uso da membrana, formar uma camada conhecida como torta de filtração. Isso pode trazer diminuição no fluxo do permeado. A Figura II.8 exibe a direção do escoamento nesse sistema.

Já no escoamento tangencial, a alimentação passa paralelamente a membrana, enquanto o permeado atravessa perpendicularmente a mesma, dificultando o acúmulo de materiais na superfície da membrana. Isso afeta de uma forma reduzida o fluxo de permeado, se comparado ao escoamento frontal (BAKER, 2004). A Figura II.12 exemplifica esse tipo de escoamento.

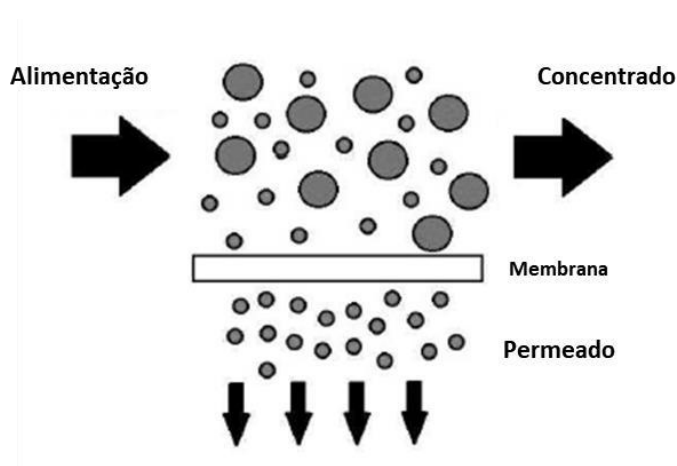


Figura II.12 – Esquema do processo de separação por membrana tangencial.
Fonte: Ghiggi (2014).

Em geral, o escoamento frontal é mais efetivo quando aplicado a efluentes de concentração de espécies relativamente baixa, ou no caso de baixos acúmulos de particulados na membrana. Pode ser aplicado tanto como pré-tratamentos ou tratamentos finais (METCALF & EDDY, 2013).

II.6.7 – Tratamentos de lixiviados

Assim como os efluentes de forma geral, os lixiviados são tratados por diversas técnicas classicamente conhecidas como as citadas na seção II.4.1. Na literatura, é possível observar os mais variados estudos mostrando a eficiência dos tratamentos em relação à remoção de componentes largamente estudados como, por exemplo, DQO e nitrogênio amoniacal (RENOU et al., 2008). Na Tabela II.5, é mostrada a eficiência de alguns processos de tratamentos classicamente utilizados no tratamento de lixiviados em relação à remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.

Como pode ser observada, a eficiência dos tratamentos pode variar significativamente, não apenas entre processos, como também com a especificidade de cada um: mudança no coagulante, adsorvente, agente químico ou variação com o tempo. *Air stripping* (arraste com ar) apresenta grande eficiência na remoção de nitrogênio amoniacal, assim como a precipitação química.

Tratamentos biológicos também apresentam significativa eficiência para a remoção de matéria orgânica biodegradável, esses tratamentos são dependentes tanto da constituição do lixiviado quanto das condições de aplicação do processo (RENOU et al., 2008).

Tabela II.5 – Eficiência de alguns tratamentos de lixiviados em relação à remoção de DQO e nitrogênio amoniacal.

Tratamento	(mín- máx) DQO (mg/L)	(mín- máx) N- NH ₃ (mg/L)	Especificidade	Remoção de DQO (%)	Remoção de N-NH ₃ (%)
Coagulação/ floculação	782 - 8000	-	Coagulante: Ca(OH) ₂	8,2 - 57	-
			Coagulante: Al ₂ (SO ₄) ₃ + FeCl ₃	20 - 70	-
Precipitação química	65 - 7511	-	Precipitante: Ca(OH) ₂	27	-
			Precipitante: MgCl ₂ .6(H ₂ O) + Na ₂ HPO ₄ .12(H ₂ O)	40 - 50	≅ 98
Adsorção	879 - 940	-	Adsorvente: Carvão ativado granular ⁱ	91	-
	1533 - 2580	-	Adsorvente: CaCO ₃	90	-
<i>Air stripping</i>		556 - 705	Tempo: 24 horas	-	76 - 93
		800	Tempo: 120 horas	-	99,5
Reator de lodo ativado	1000 - 6000	-	Sem especificidade	46 - 96	-
Filtro anaeróbico	3750 e 14000	-	Sem especificidade	60 - 95	-

Fonte: Renou et al. (2008).

Os processos de separação por membrana também são utilizados para o tratamento de lixiviados. A Tabela II.6 mostra a eficiência desses tratamentos em relação à DQO, essa eficiência é dependente de diversos fatores no caso dos PSM como pressão e tamanho de poros, fatores discutidos nas seções II.4.3, II.4.4 e II.4.5.

Tabela II.6 – Eficiência dos processos de separação por membrana para tratamento de lixiviado em relação à remoção de DQO.

	(máx – mín) DQO (mg/L)	(mín-máx) Remoção de DQO (%)
Microfiltração	2300	25 - 35
Ultrafiltração	1660 - 9500	5 - 98
Nanofiltração	200 - 2295	52 - 99
Osmose inversa	0 - 3000	89 - 99

Fonte: Renou et al. (2008).

A microfiltração apresenta uma faixa de eficiência mais modesta na remoção de DQO, enquanto os outros três processos podem chegar a uma remoção superior a 95%.

É importante ressaltar nessa tabela que os valores para os três últimos processos apresentam um valor mínimo de eficiência crescente respectivamente, o que pode ser relacionado principalmente na faixa de tamanho de partículas retidas nas suas membranas. A ultrafiltração permite uma passagem de partículas maiores, enquanto a nanofiltração e osmose inversa apresentam maior restrição. Mesmo que a nanofiltração e osmose inversa tenham uma remoção máxima de 99% para DQO, de retenção sais é muito superior para a osmose inversa.

II.6.7.1 – Remoção de toxicidade

Além da diminuição da concentração de possíveis contaminantes dos lixiviados, a remoção de toxicidade se mostra como um importante fator a ser levado em consideração visto que os efluentes devem seguir a legislação para serem então descartados em corpos hídricos como a NOP-INEA-008 determina no Estado do Rio de Janeiro.

Nesse trabalho, o foco é concentrado no PSM, e os dados relativos ao PSM para avaliação de toxicidade em lixiviados são escassos, mas alguns trabalhos têm desenvolvido a eficiência desses tratamentos na remoção ou diminuição da toxicidade, como os trabalhos de Silva (2004) e Amaral et al. (2016) mostrados nas Tabelas II.7 e II.8 respectivamente.

Tabela II.7 – Avaliação da toxicidade de lixiviado bruto e após tratamentos em relação ao CL₅₀ (%).

	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Artemia</i> sp. (48h)	<i>Danio rerio</i> (48 h)
Lixiviado bruto	13,2	18,8	2,2
Pós-Coagulação/ floculação	0,3	24,8	7,1
Pós-Ultrafiltração (50 kDa)	14,4	39	-
Pós-Ultrafiltração (20 kDa)	7,8	40,9	-
Pós-Ultrafiltração (5 kDa)	5,6	32,2	-

Fonte: Silva (2004). Os tratamentos foram realizados de forma sequencial, ou seja, primeiro o tratamento de coagulação/ floculação, seguido de ultrafiltração sequencial (50 kDa, 20 kDa e 5 kDa). Para ensaios com *Vibrio fischeri*, é utilizado o parâmetro CE50.

Esses estudos têm em comum a utilização do PSM como um tratamento posterior a outros tratamentos. Silva (2004) utiliza como processo secundário e Amaral (2013) usa como terciário, conseguindo remover parte da toxicidade restante do lixiviado.

Entretanto, na Tabela II.7, é possível observar que há um aumento da toxicidade ao longo das etapas de ultrafiltração com membranas de menor diâmetro

de poro para a bactéria *Vibrio fischeri*, apresentando uma toxicidade final 2,35 vezes superior ao lixiviado bruto. Enquanto para a *Artemia* sp. há uma diminuição da toxicidade seguida de um aumento, mas a toxicidade após o tratamento fica 1,7 vez menor se comparado ao lixiviado bruto .

Tabela II.8 – Avaliação da toxicidade de lixiviado bruto e após tratamentos em relação ao CE₅₀ (%).

	<i>Vibrio fischeri</i>
Lixiviado bruto	4,8
Pós- <i>air stripping</i>	9,1
Pós-MBR (biorreator com membrana)	16,7
Pós-Nanofiltração	Não tóxico

Fonte: Amaral et al. (2016). Os tratamentos foram realizados de forma sequencial, ou seja, primeiro o *air stripping*, seguido do MBR e, por fim, nanofiltração.

Na Tabela II.8, o permeado da nanofiltração apresenta uma remoção significativa para *Vibrio fischeri*, deixando o permeado não tóxico para esse organismo, mas deve ficar ressaltado que outras técnicas foram aplicadas anteriormente que provavelmente contribuíram significativamente para esse resultado final. Sendo assim, a investigação dos sistemas de membranas pode ser muito interessante para eventuais aplicações futuras no tratamento de lixiviado.

III – MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são descritos os métodos e os equipamentos necessários para o desenvolvimento desse trabalho. Assim, é dividida em quatro partes: descrição das amostras e suas origens, tratamento das amostras, uma breve descrição dos métodos físico-químicos utilizados e, por fim, uma exposição detalhada dos ensaios de ecotoxicidade. Permitindo, assim, demonstrar as fases de desenvolvimento do projeto.

III.1 – ESTUDO DE CASO

III.1.1 – Aterro sanitário de Seropédica-RJ

Em 2011, com o processo de encerramento do aterro controlado de Gramacho-RJ, foi iniciada a operação do Centro de Tratamento de Resíduos (CTR-Rio) em Seropédica, localizada na região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro, apresentando um terreno de 3 milhões de m² (Figura III.1). Segundo a Ciclus (2020), empresa concessionária da Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB), o aterro recebe diariamente 10.000 (dez mil) toneladas de resíduos, esses coletados nos municípios de Seropédica, Itaguaí e Rio de Janeiro pela COMLURB. A fim do controle do tipo de lixo armazenado, não é permitida a deposição de resíduos radioativos e hospitalares.



Figura III.1 – Centro de Tratamento de Resíduos de Seropédica-RJ, fonte: CICLUS, 2020.

O CTR-RIO apresenta um sistema de drenagem que permite a obtenção do lixiviado e este é armazenado em lagoas cobertas para tratamentos posterior. Além disso, dispõe de um sistema de aproveitamento do metano, produzido pela decomposição de matéria orgânica, na forma de biogás (CICLUS, 2020).

III.1.2 – Aterro controlado de Gericinó

O lixão de Gericinó começou a ser utilizado como depósito de resíduos no final da década de 1980. O espaço conta com uma área de 355.000 m² (Figura III.2) e pertence ao município do Rio de Janeiro, sendo os resíduos, assim como em Seropédica, coletados e depositados pela COMLURB (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2015).

Em 2004, passou a ser denominado aterro controlado, operando nesse momento com moldes sanitários e ambientais mais adequados. Em abril de 2014, o aterro acabou com o recebimento de resíduos domiciliares, a fim de se adequar à Política Nacional de Resíduos Sólidos, apenas permitindo o recebimento de resíduos inertes como os de construção civil (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2015).



Figura III.2 – Aterro controlado de Gericinó-RJ, fonte: PREFEITURA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO, 2015.

III.1.3 – Amostra de lixiviados

As amostras de lixiviado utilizadas no presente trabalho foram coletadas em dois aterros localizados no Estado do Rio de Janeiro. A primeira amostra foi fornecida do aterro sanitário de Seropédica, chegando no dia 21/02/2019 em galão de 50 litros. A outra amostra foi concedida pelo aterro controlado de Gericinó, chegando no dia 05/04/2019 também em galão de 50 litros.

As amostras foram, então, armazenadas em frascos plásticos de Polietileno de alta densidade (PEAD), e congeladas à -10 °C em freezer, permitindo sua utilização por um período de até 60 dias para a realização dos ensaios de ecotoxicidade, como descrito na ABNT NBR 15469:2015. Esse período possibilitou a aplicação das técnicas de tratamento propostas, além dos ensaios físico-químicos e de ecotoxicidade.

III.2 – TRATAMENTO DOS LIXIVIADOS DE ATERRO

Para esse trabalho, foram aplicados em sequência dois processos de separação por membrana: a ultrafiltração (UF), seguida de uma nanofiltração (UF + NF), utilizando das membranas NADIR[®] UPO10P e NADIR[®] NPO30 respectivamente. Os PSM foram utilizados neste trabalho, com intuito de fracionar os lixiviados de aterro, para avaliar o efeito ecotoxicológico nas faixas de massas molares superiores a 10 kDa, entre 10 kDa e 500 Da , e inferiores a 500 Da. As especificações das membranas estão relacionadas na Tabela III.1.

Tabela III.1. Especificações das membranas UP010 e NP030

Membranas	UP010	NP030
Fabricante	NADIR®	NADIR®
Composição química	Poliéter sulfona (PES)	Poliéter sulfona (PES)
pH	0-14	0-14
Permeabilidade (L/m ² h)	2.000 ^g	40 ^h
Rejeição (%)	-	80-95 ⁱ
Cut-off (Daltons)	10.000	500

^g Condições: Água pura (4 bar e 20 °C); ^h Condições: Água pura (40 bar e 20 °C); ⁱ Rejeição de Na₂SO₄

III.2.1 – Ultrafiltração e nanofiltração

Para realizar essas etapas de tratamento, utilizou-se um módulo de filtração com capacidade de 1,5 litros, adquirida da PAM Membranas Seletivas Ltda, na qual apresenta uma parte superior cilíndrica, onde foi adicionada a amostra a ser tratada e uma parte inferior na forma de disco, onde foi inserida a membrana.

Para montar o sistema, na parte inferior foi depositada a membrana de ultrafiltração com retenção de moléculas com massas molares superiores a 10.000 Da (NADIR® UPO10P), por cima dela foi colocada uma rede e um agitador magnético a fim de haver uma diminuição formação de uma torta, o que poderia atrapalhar o processo. As partes superior e inferior foram unidas e conectadas por parafusos. Conectadas as partes, adicionou-se a amostra através da entrada na parte superior.

Abaixo do sistema, há uma placa de agitação magnética. Na parte superior, o módulo que foi conectado com um cilindro que fornece a alimentação de gás nitrogênio, gerando pressão no sistema, essa pressão é, então, a força motriz desse processo.

Inicialmente, as válvulas de suspiro e entrada da amostra (V_A e V_B respectivamente, Figura III.3) ficaram abertas para a introdução da amostra no sistema. Enquanto isso, a válvula de alimentação do gás nitrogênio (V_C, Figura III.3)

fica fechada. Ao fim da adição do lixiviado, fecharam-se as válvulas antes abertas e ocorreu a abertura da válvula de entrada do gás nitrogênio. Aberto o sistema de gás, ajustou-se a pressão aplicada ao módulo para 5 bar, esta pressão foi observada no manômetro acoplado na parte superior do módulo.

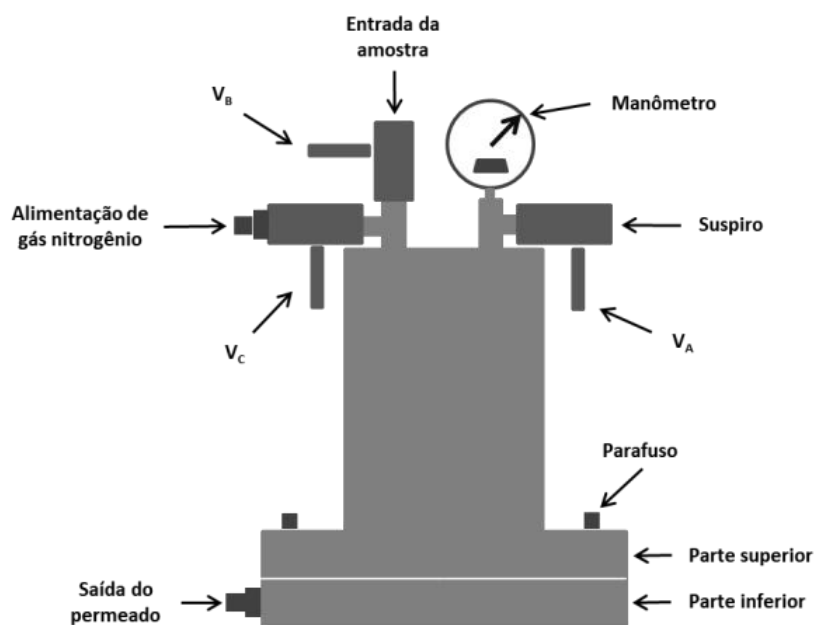


Figura III.3 – Representação do sistema utilizado nos processos de ultrafiltração e nanofiltração (PAM Membranas Seletivas, adaptado).

Com tempo, o permeado atravessa frontalmente a membrana e, então, é recolhido através da saída do permeado e armazenado em recipiente PEAD. Um volume de aproximadamente 100 mL do lixiviado tratado foi estocado em um freezer para a realização posterior de ensaios ecotoxicológicos, a uma temperatura de -10 °C. Um volume de aproximadamente 100 mL de permeado foi direcionado para as análises físico-químicas, e em torno de 500 mL foi direcionado para etapa de NF.

Com os 500 mL coletados, aplicou-se o mesmo método utilizado com mudanças na membrana usada e na pressão aplicada. A membrana foi de nanofiltração (NADIR[®] NPO30) com capacidade de retenção de moléculas com massas molares superiores a 500 Da, além disso, a pressão aplicada foi de 20 bar.

Um volume de aproximadamente 100 mL parte das amostras tratadas foi encaminhado para as análises físico-químicas, enquanto outros 100 mL foram estocados em recipientes de PEAD à -10 °C em freezer para posterior análise

ecotoxicológica, o volume restante foi guardado nas mesmas condições para eventuais repetições dos ensaios.

III.3 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS

Após a chegada das amostras de lixiviados fornecidas pelos aterros sanitários anteriormente citados, foram realizadas análises físico-químicas a fim de caracterizar as amostras em questão. Esses ensaios são baseados em sua maioria no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* publicado pela American Public Health Association (APHA), pela American Water Works Association (AWWA) e pela Water Environment Federation (WEF), e estão relacionados na Tabela III.2.

Além das análises baseadas no Standard Methods (2017) também foi realizado o ensaio de salinidade no qual foi utilizado o refratômetro Manual, Modelo 211 da marca Biobrix.

Tabela III.2 – Métodos de caracterização físico-química empregados nas amostras de lixiviado de Seropédica e Gericinó.

Análises físico-químicas	Métodos (APHA, 2017) e equipamentos
Absorbância em 254 nm	5910 B (UV-1800-Shimadzu)
Alcalinidade total	2320 B (HNNNA – instruments)
Demanda Química de Oxigênio	5220 D (absorbância de 600nm, HACH 200)
Íons cloreto	4500-Cl ⁻ B
Nitrogênio (amônia)	4500-NH ₃ D (Thermo-orion star A214)
pH	4500-H ⁺ B (Sensoglass)
Turbidimetria	2130 B (Policontrol AP2000)
Salinidade	*Guia do refratômetro Manual, Modelo 211 - Biobrix

*Método não segue o Standard Methods.

Os métodos listados na Tabela III.1 também foram aplicados na caracterização dos lixiviados após suas devidas fases de tratamento a fim de permitir comparação entre cada etapa, sendo possível a observação da eficiência dos tratamentos aplicados em relação às características físico-químicas das amostras.

III.4 – ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Utilizados também como ferramentas de avaliação do lixiviado estudado, os ensaios ecotoxicológicos foram aplicados nesse trabalho. Eles foram desenvolvidos de acordo com a norma ABNT NBR 16530:2016 na qual é descrito o método para ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia sp.* (*Crustacea Brachiopoda*). Por ser tratar da finalidade central deste trabalho, além de conter adaptações importantes, aqui será descrita a aplicação dessa norma e dos ensaios paralelos necessários.

III.4.1 – Resumo do ensaio

Aqui, nessa seção, é apresentado um diagrama de todo o ensaio de ecotoxicidade com *Artemia sp.* na Figura III.4. De forma simplificada, é possível observar a progressão do ensaio em função do tempo e as etapas principais do experimento.

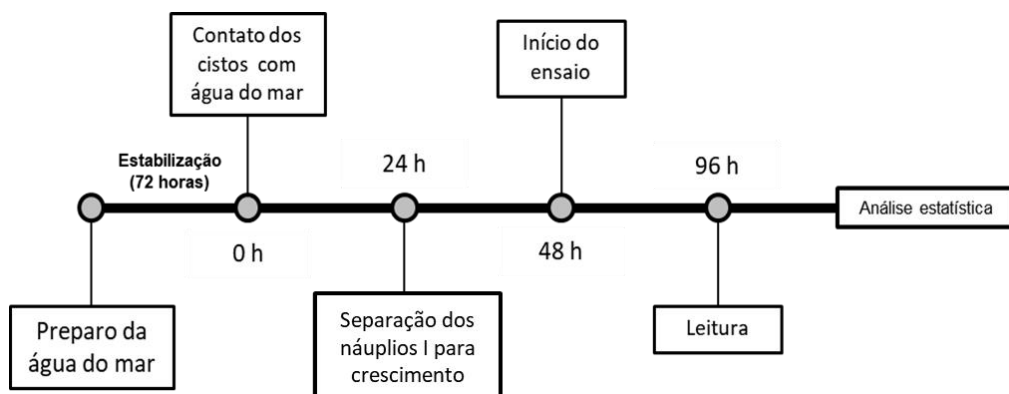


Figura III.4 – Diagrama resumindo o ensaio de ecotoxicidade com *Artemia sp.*

III.4.2 – Organismos-teste

Os cistos de *Artemia* sp. foram adquiridos da empresa Bio Artemia e mantidos em local arejado. A Figura III.5 exibe a embalagem onde os cistos estão contidos.



Figura III.5 – Cistos de *Artemia* sp. para os ensaios de ecotoxicidade.

III.4.3 – Água do mar reconstituída

Sendo um dos componentes essenciais para o desenvolvimento do ensaio de ecotoxicidade com *Artemia* sp., a água do mar reconstituída foi o meio onde o organismo-teste foi desenvolvido durante o experimento, sendo sua salinidade e pH fatores importantes na manutenção do cultivo.

Apresenta também a função de água de diluição das amostras a serem estudadas, além de ser o meio utilizado no ensaio controle, esse essencial para a validação do experimento. Sendo assim, o preparo correto desse componente é vital para andamento de todo ensaio. Por conta disso, nesta seção será descrito o procedimento de produção dessa água e sua manutenção durante todos os dias de experimento.

III.4.3.1 – Preparo

A água do mar reconstituída foi produzida de acordo com o Quadro III.1 (ABNT, 2016), as soluções foram misturadas na ordem enumerada, e ao final da mistura, adicionou-se mais 500 mL de água processada para completar o volume de 5000 mL.

Quadro III.1 – Preparo de 5000 mL água do mar reconstituída com os seguintes reagentes.

Solução	Reagentes	Fórmula	Massa (g)	Preparo
1	Cloreto de estrôncio hexahidratado	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1	Dissolver os reagentes em 500 mL de água processada.
	Ácido bórico	H_3BO_3	0,15	
	Brometo de potássio	KBr	0,5	
	Cloreto de potássio	KCl	3,5	
2	Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,35	Dissolver o reagente em 1000 mL de água processada.
3	Sulfato de sódio	Na_2SO_4	20,0	Dissolver o reagente em 1000 mL de água processada.
4	Cloreto de magnésio hexahidratado	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53,9	Dissolver o reagente em 500 mL de água processada.
5	Cloreto de sódio	NaCl	117,5	Dissolver o reagente em 1000 mL de água processada.
6	Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	1,0	Dissolver o reagente em 500 mL de água processada.

Fonte: ABNT (2016) (adaptado).

Após a mistura de todos os componentes no reservatório (Figura III.6), na ordem indicada, a água do mar reconstituída foi submetida à aeração de 48 horas como mecanismo de agitação do meio, permitindo a solubilização total dos sais presentes na solução e estabilização de seu pH e salinidade.

Passado esse período, foram lidos os valores de salinidade e pH, segundo os métodos relacionados na seção III.3 desse trabalho, os valores devem se encontrar na faixa mostrada na Tabela III.3 para todas as etapas do ensaio.

Tabela III.3 – Condições necessárias para uso da água do mar reconstituída nos ensaios ecotoxicológicos com *Artemia* sp.

Parâmetro	Faixa
pH	8,0 ± 0,5
Salinidade	34 ± 2

Fonte: ABNT, 2016.

Caso o valor de pH não esteja dentro da faixa, ajustar a água do mar com soluções de HCl (0,1%) ou NaOH (0,1M) de acordo com o pH medido. No caso da salinidade estar acima da faixa desejada, deve-se adicionar água processada a fim de diluir a solução e diminuir a salinidade. Já para um valor inferior, utiliza-se salmoura para elevar o seu valor (ABNT, 2016).

Antes de utilizar a água do mar reconstituída para qualquer etapa dos ensaios ecotoxicológicos, foram registrados os valores de salinidade e pH, utilizando os ensaios descritos na seção III.3 (ABNT, 2016). Além disso, o oxigênio dissolvido também foi analisado a partir do método 4500-O G, também contido no *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA, 2017).



Figura III.6 – Reservatório de água do mar reconstituída e sistema de aeração.

III.4.4 – Ensaio de ecotoxicidade aguda com *Artemia* sp.

O ensaio tem como premissa a exposição dos organismos-teste a diferentes concentrações da amostra por um período de 48 horas, permitindo observar posteriormente a letalidade sobre os organismos analisados.

III.4.4.1 – Preparo das soluções-teste

Este método foi realizado com quatro réplicas, ou seja, para cada diluição realizada e para o controle, foram utilizados 40 organismos-teste que foram distribuídos igualmente (10 organismos-teste) em quatro recipientes distintos como mostrado na Figura III.7.

O controle foi realizado com a adição de organismos-teste na água do reconstituída, necessário para avaliar a qualidade da água e a saúde dos organismos-teste utilizados durante todo o experimento.

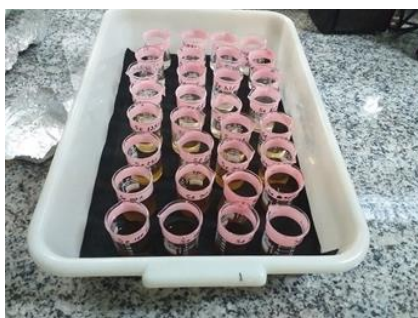


Figura II.7 – Exemplo da distribuição das soluções-teste.

O volume utilizado para os ensaios foi de 10 mL em béqueres de vidro como recipiente. Para realizar as diluições das amostras estudadas foi utilizada água do mar reconstituída como diluente, sendo a proporção entre diluente e amostra definida de acordo com a faixa de diluições desejada.

Após a adição de todas as soluções-teste e controles, foi medido o pH e oxigênio dissolvido das maiores e menores diluições realizadas no ensaio, a medição também foi realizada no controle. Isso foi feito com a intenção de observar possíveis interferências desses parâmetros no resultado final do experimento.

Ensaio com substância de referência foram realizados com sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) a fim de avaliar a sensibilidade dos organismos-teste. Com os valores obtidos foi gerado uma carta controle (Apêndice I) para validação dos ensaios com *Artemia* sp. Para validação, os resultados obtidos para os ensaios com substância de referência devem estar dentro da faixa descrita na carta controle de duas vezes o desvio padrão (2σ) superior e inferior da média (μ) obtida para os resultados anteriores, além de coeficiente de variação ($100(\sigma/\mu)$) menor que 30% (ABNT, 2016).

III.4.4.2 – Eclosão dos cistos

Após o preparo da água de mar reconstituída e de sua estabilização, foi adicionado em torno de 1000 mL da água em funil de separação de 2000 mL e o sistema foi aerado com ar filtrado por 10 minutos. Após essa etapa, adicionou-se entre 0,15 e 0,3 g de cistos de *Artemia* sp.

Em seguida, o funil de separação foi coberto com papel-alumínio a fim de evitar a passagem de luz através do recipiente. Feito isso, o frasco foi incubado em temperatura entre 23 e 27 °C por 24 horas na Incubadora SL-224 marca Solar, permitindo controle da temperatura, como mostrado na Figura III.8.



Figura III.8 – Incubação do frasco contendo cistos de *Artemia* sp. para eclosão.

Depois da incubação, foi retirado o papel-alumínio da parte inferior do funil de separação, e foi incidido luz nessa região. Adicionou-se um pouco de água do mar reconstituída em béqueres de vidro, utilizando-os para adicionar todo o conteúdo do funil de separação de forma distribuída a fim de evitar que os organismos-teste se choquem com as paredes dos recipientes e sofram algum dano.

Nos béqueres, foi observada a presença de cascas de cistos na superfície do líquido, essas cascas foram removidas com o auxílio de um conta-gotas, permitindo que os béqueres tivessem a presença apenas das larvas na fase náuplio-I. Em seguida, os béqueres foram cobertos com papel-alumínio e incubados por mais 24 horas.

Passado este período, as larvas encontravam-se no início da fase náuplio-II como mostrado na Figura III.9, fase em que se encontram prontos para serem adicionados aos ensaios de toxicidade.



Figura III.9 – Náuplios II prontos para os ensaios de ecotoxicidade.

III.4.3.3 – Adição de organismos-teste e incubação

Os organismos-teste no início da fase náuplio-II foram expostos às soluções-teste. Para isso, foi incidida luz no recipiente contendo *Artemia* sp., facilitando a visualização como exemplificado na Figura III.9.

De forma aleatória, 10 desses organismos foram transferidos com o auxílio de um conta-gotas para cada recipiente, evitou-se sugar um volume excessivo de água, pois pode causar interferência na diluição das amostras no teste. Essa transferência foi cuidadosa, evitando quaisquer danos aos organismos-teste.

Ao finalizar essa etapa, os recipientes foram cobertos e posicionados na incubadora em uma faixa de temperatura entre 23 e 27 °C por um período de 48 horas no escuro e sem alimentação (Figura III.10).



Figura III.10 – Ensaio de *Artemia* sp. em incubadora.

III.4.4.4 – Obtenção e análise dos resultados

Após o período de 48h de exposição à amostra, os béqueres contendo *Artemia* sp. foram retirados da incubadora. Em seguida, com o auxílio de uma iluminação direta ao recipiente, foi contabilizado o número de organismos vivos no controle, visto que é necessária a sobrevivência de pelo menos 90% dos organismos-teste para a validação do ensaio.

Da mesma forma, foi verificada a quantidade de organismos vivos nos recipientes contendo as amostras testadas e suas respectivas diluições, sendo seus respectivos valores anotados. Passada essa fase, novamente, foram analisados os valores de oxigênio dissolvido e pH (ABNT, 2016).

Por fim, utilizou-se o método estatístico Trimmed Spearman Karber (HAMILTON et al., 1977) com o programa TSK para a obtenção dos valores de CL50_{48h}. Paralelamente foram obtidos os valores de fator de toxicidade (FT) para cada amostra estudada. O FT foi obtido identificando a maior concentração na qual não é observado efeito no organismo teste. Nesse estudo, o efeito foi observado quando ocorre 10% ou mais de letalidade dos organismos (ABNT, 2016).

Ao encontrar a concentração, foi observado o fator de diluição (FD), ou seja, o número de vezes que a amostra foi diluída. Por exemplo, foi identificado que um lixiviado bruto não apresentou efeito tóxico até uma concentração de 50%, como pode ser observado, foi diluída 2 vezes essa amostra, ou seja, seu FD é 2, e conseqüentemente seu FT também é 2. Então, pode-se ver que quanto maior o FT, mais tóxico é a amostra.

De forma a comparar os diferentes resultados de CL50_{48h} obtidos, e observar se esses valores apresentam diferença significativa, principalmente quase se deseja analisar a eficiência do tratamento, pode-se aplicar a seguinte fórmula (BURATINI & BERTOLETTI, 2014):

$$G = \sqrt{((\log(LS_{(1)}/CL50_{(1)}))^2 + ((\log(LS_{(2)}/CL50_{(2)}))^2}$$

Onde:

LS₍₁₎ – limite superior do teste 1;

LS₍₂₎ – limite superior do teste 2;

CL50₍₁₎ – CL50 do teste 1;

CL50₍₂₎ – CL50 do teste 2;

Então, calcula-se:

$$H = 10^G$$

$$Z = \frac{CL50 \text{ superior}}{CL50 \text{ inferior}}$$

Caso o valor de Z seja superior a H , há uma diferença significativa entre os testes.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa seção é dedicada a apresentar uma avaliação dos dados obtidos após as análises físico-químicas e os ensaios de ecotoxicidade. Assim, é possível de se observar o impacto que os lixiviados estudados podem causar ao organismo *Artemia* sp., e avaliar o desempenho dos processos estudados e correlacionar os parâmetros físico-químicos antes e após os tratamentos utilizados com os resultados de toxicidade.

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS LIXIVIADOS

IV.1.1 – Lixiviados brutos

Os lixiviados de Seropédica e Gericinó estudados têm suas caracterizações demonstradas na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Análises físico-químicas dos lixiviados de Seropédica e Gericinó.

Parâmetro	Seropédica	Gericinó
Absorbância em 254 nm (cm ⁻¹)	24,815	12,546
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ /L)	8622	4927
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	3174	2059
DQO (mg O ₂ /L)	3267	1913
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	2489	1380
pH	8,05	8,19
Salinidade	18	10
Turbidez (NTU)	77	3,1

Pode-se observar a partir desses valores que o lixiviado de Seropédica apresenta teores significativos de demanda química de oxigênio (DQO), devido à sua elevada concentração de matéria orgânica. O valor da absorvância em 254 nm geralmente é relacionado a compostos orgânicos com presença de grupos aromáticos (WEISHAAR, 2003).

Além disso, os dados obtidos na Tabela IV.1 demonstram uma semelhança com os valores normalmente observados em lixiviados que se encontram na fase metanogênica como descrito na seção II.2.2 desse mesmo trabalho. Isso ocorre por conta, principalmente, da idade do aterro estudado já passar de cinco anos, idade sugerida de início dessa fase, permitindo a decomposição de diversos componentes dos resíduos depositados no aterro (GAO, 2015; EHRIG, 1983; EHRIG, 1988).

Ehrig (1983; 1988) reportou valores médios de nitrogênio amoniacal e de íons cloreto de 741 mg/L e 2119 mg/L respectivamente, esses valores são inferiores aos obtidos no estudo, isso pode ter ocorrido devido às características das características intrínsecas dos resíduos depositados no aterro de Seropédica, já que são parâmetros nos quais sofrem pouca variação em função do tempo como também reportado por Ehrig (1983, 1988) e Kjedsen et al. (2002).

Lima (2017) reportou dados em relação ao lixiviado do aterro de Seropédica no período entre 2014 e 2016. Os valores de DQO e pH foram de 3632 (2556 – 4178) mg/L e 8,1 (7,8 – 8,3) respectivamente, valores próximos aos obtidos nesse estudo. Entretanto, os valores de nitrogênio amoniacal, cloreto e turbidez tiveram valores de 1441 (1368 – 1491) mg/L, 4563 (4289 – 4715) mg/L e 176 (153 – 192) NTU, resultados superiores aos obtidos no presente trabalho. Isso pode ocorrer por alguns fatores, como a avaliação de um período mais extenso do lixiviado do aterro, coleta em diferentes pontos do aterro, sazonalidade e mudança no padrão de resíduos urbanos depositados no aterro. Deve ser considerado que no presente estudo apenas foi avaliado uma amostra de lixiviado.

De Almeida (2018) também reportou dados médios referentes ao lixiviado de Seropédica, nesse caso, durante o ano 2017, foram utilizadas 10 amostras. O autor obteve concentrações de nitrogênio e cloreto de 1512 mg/L e 887 mg/L respectivamente, inferiores aos obtidos nesse estudo. Enquanto a DQO, a absorvância em 254 nm e a turbidez apresentaram valores de 4522 mg/L, 26,70 cm⁻¹ e 110 NTU respectivamente, valores superiores aos obtidos nesse trabalho.

Novamente, por abordar um período mais extenso (durante um ano), certamente os valores vão divergir aos obtidos aqui nesse trabalho, por conta dos motivos mencionados anteriormente.

Assim como o lixiviado de Seropédica, o de Gericinó (Tabela IV.1) apresenta características semelhantes aos lixiviados em fase metanogênica (GAO, 2015; EHRIG, 1983; EHRIG, 1988). Isso é esperado devido ao aterro ter sido operado por mais de 30 anos. O lixiviado de Gericinó apresenta concentrações próximas de cloreto e nitrogênio amoniacal às encontradas por Ehrig (1983; 1988), e esses são parâmetros que sofrem pouca variação com o tempo, então, apresentam esses valores pelas características intrínsecas dos resíduos depositados no aterro.

Kjedsen et al. (2002) reportaram valores de íons cloreto na faixa entre 150 e 4500 mg/L, os valores encontrados tanto para o lixiviado de Seropédica quanto para Gericinó se adequariam a esses valores. Já para nitrogênio amoniacal, os mesmos autores reportam valores na faixa entre 50 e 2200 mg/L, os dados de Seropédica ainda estariam superiores a essa faixa, enquanto os dados de Gericinó estão contidos nessa faixa.

Lima (2017) reportou também dados para o lixiviado de Gericinó, agora para um período entre 2013 e 2016. Aqui os valores para nitrogênio amoniacal, íons cloreto, DQO, pH e alcalinidade de 1181 (568 – 1687) mg/L, 2322 (1521 – 2718) mg/L, 1776 (970 – 2263) mg/L, 8,0 (7,4 – 8,6), e 3997 (2218 – 5324) mg/L respectivamente. Os valores obtidos pelo presente trabalho estão nessa faixa, entretanto, as faixas observadas apresentam variações significativas, por exemplo, de mais de três vezes para o nitrogênio amoniacal, isso demonstra que durante esse período fatores como sazonalidade, período de chuva etc. podem interferir nesses valores.

Alfaia (2019) reporta valores para o lixiviado de Gericinó no período entre 2015 e 2018. Os valores de DQO, nitrogênio amoniacal, íons cloreto e pH apresentaram valores médios de 1971 mg/L, 992 mg/L, 2174 mg/L e 8,1 respectivamente, valores próximos aos obtidos no presente estudo, entretanto os valores médios de alcalinidade e absorvância foram de 4147 mg/L e 22,35 cm⁻¹, diferentes aos obtidos no presente trabalho. Mais uma vez, os efeitos da sazonalidade e chuvas, por exemplo, podem causar esse tipo de divergência entre dados obtidos de amostras em um período extenso e apenas uma amostra.

É importante salientar que os valores obtidos para o lixiviado de Gericinó, em sua maioria, são inferiores aos de Seropédica. Isso ocorre, provavelmente, por conta do fechamento, em 2014, para deposição de resíduos sólidos urbanos (RSU) como referenciado na seção III.1.2, não ocorrendo, portanto, a introdução de matéria orgânica no aterro. Conseqüentemente, o processo de degradação da matéria orgânica se manteve com o que já estava depositado, levando a uma queda na DBO (não avaliada nesse trabalho) e, por conseguinte, na DQO como podem ser comparadas na Tabela IV.1.

É interessante notar que os valores de salinidade dos dois lixiviados apresentam valores superiores a 0,5, recomendando-se a avaliação com organismos de água salina como a *Artemia* sp., segundo a NOP-INEA-008 como referenciado na seção II.5.

É também possível observar que o lixiviado de Seropédica apresenta uma turbidez superior ao de Gericinó, isso pode estar relacionado com processo de deposição que continua no aterro sanitário de Seropédica, além das características dos resíduos depositados.

IV.1.2 – Fracionamento com processos de separação por membrana

Após a aplicação dos tratamentos descritos no capítulo III, foram realizados os ensaios físico-químicos a fim de avaliar a eficiências dos processos estudados para tratar os lixiviados de Seropédica e Gericinó. Os resultados são mostrados nas Tabelas IV.2 a IV.5, e em seguida comparados com os resultados obtidos para os lixiviados brutos.

IV.1.2.1 – Lixiviado de Seropédica

A caracterização dos permeados provenientes dos tratamentos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração no lixiviado de Seropédica é apresentada nas Tabelas IV.2 e IV.3 respectivamente.

Tabela IV.2 – Resultados para os parâmetros físico-químicos estudados após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) para o lixiviado de Seropédica.

Parâmetro	Valor
Absorbância em 254 nm (cm ⁻¹)	13,319
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ /L)	8253
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	3174
DQO (mg O ₂ /L)	1883
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	2183
pH	8,57
Salinidade	15
Turbidez (NTU)	0,53

Tabela IV.3 – Resultados para os parâmetros físico-químicos estudados após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) seguida da nanofiltração (NADIR® NPO30, 20 bar) para o lixiviado de Seropédica.

Parâmetro	Valor
Absorbância em 254 nm (cm ⁻¹)	4,826
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ /L)	7934
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	3158
DQO (mg O ₂ /L)	1095
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	1813
pH	8,89
Salinidade	14,5
Turbidez (NTU)	2,1

É possível observar uma remoção significativa de alguns poluentes estudados para os dois tratamentos aplicados no lixiviado de Seropédica. As reduções mais expressivas podem ser vistas na DQO e na absorvância em 254 nm. Isso pode estar relacionado com a remoção tanto de materiais particulados quanto da matéria orgânica que pode ser atribuída aos compostos de elevada massa molecular, por exemplo, substâncias húmicas, que também apresentam grupos aromáticos (WEISHAAR, 2003). Normalmente, essas substâncias são encontradas na constituição dos lixiviados maduros como mostrado na seção II.2.1.

Em relação à DQO (Figura IV.1), houve uma remoção de 42,35% após a ultrafiltração se comparado ao lixiviado bruto, e de 41,86% após a ultrafiltração seguida da nanofiltração comparando com o permeado apenas da ultrafiltração. Então, resultando em uma remoção total de 66,48% após os dois processos.

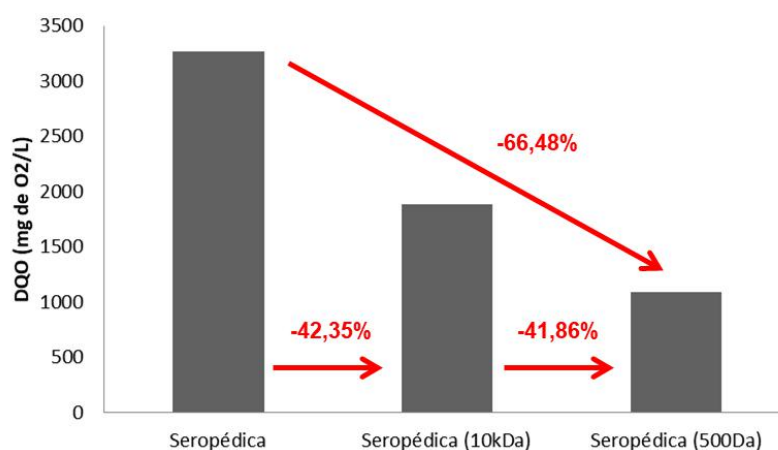


Figura IV.1 – Resultados de DQO do lixiviado de Seropédica, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas remoções.

A redução dos valores de absorvância em 254nm (Figura IV.2) segue com uma tendência semelhante à DQO, obtendo-se uma redução de 47,05% após a ultrafiltração, e de 63,47% após a ultrafiltração seguida da nanofiltração, comparando com o permeado apenas da ultrafiltração, gerando uma remoção total de 80,55%.

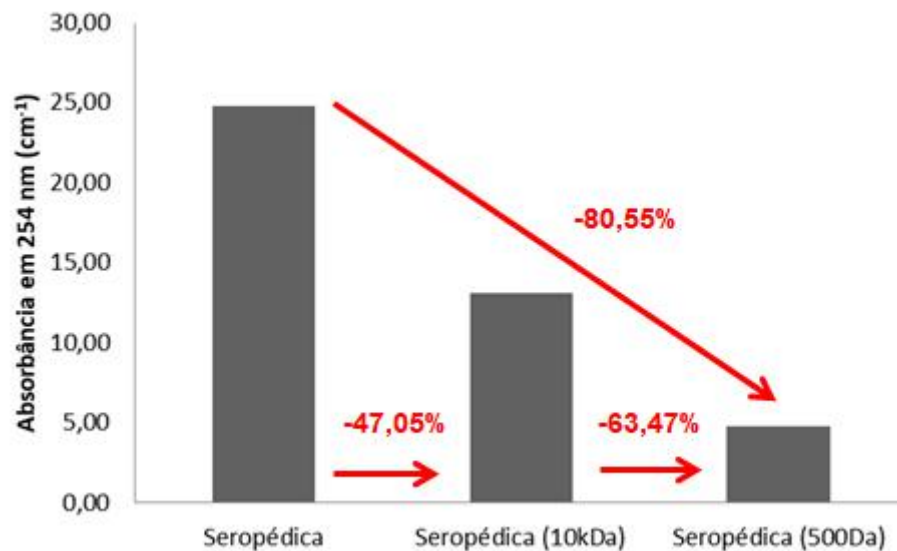


Figura IV.2 – Gráfico da absorvância em 254 nm do lixiviado, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções.

A partir das características das membranas, observa-se que 42,35% da DQO correspondem a compostos com massa molecular superior a 10000 Da, e que 24,13% foram de compostos com massa molecular entre 500 e 10000 Da, os outros 33,52% estariam relacionados a substâncias de baixas massas moleculares, com massa molecular inferior a 500 Da. Isso pode ser observado na Figura IV.3.

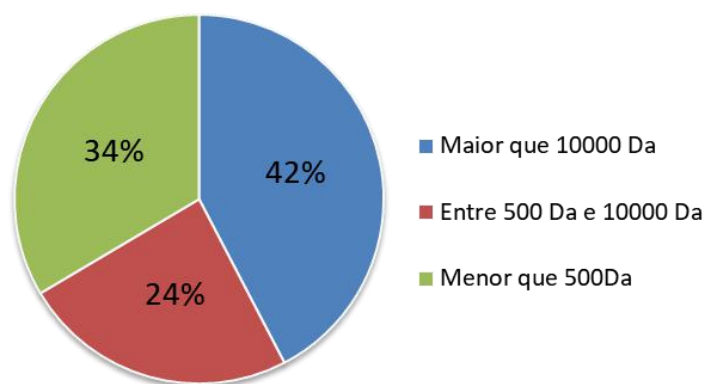


Figura IV.3 – Frações retidas de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Seropédica estudado que compõem a DQO.

Com essa mesma ótica, na Figura IV.4, é possível observar que 47,05% da absorvância em 254nm estaria relacionada a compostos com massa molecular mais elevada, com massa molecular superior a 10000 Da, enquanto 33,5% está relacionado a compostos de massa molecular entre 500 e 10000 Da, e 19,45% seriam compostos de massa molecular inferior a 500 Da.

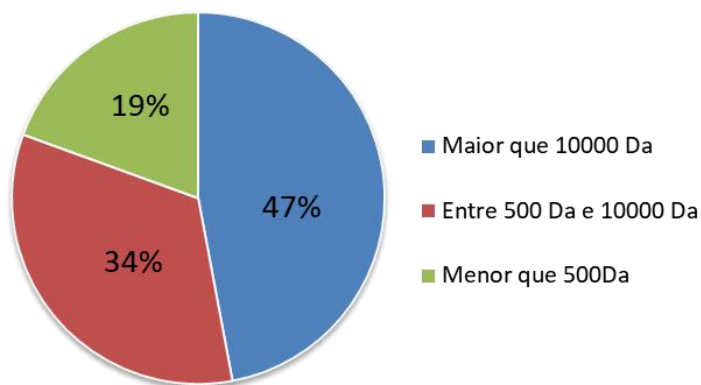


Figura IV.4 – Frações retidas dos compostos que absorvem em 254nm de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Seropédica estudado.

O nitrogênio amoniacal e a salinidade apresentaram uma redução de seus valores. Embora essas reduções não sejam percentualmente tão elevadas quanto os parâmetros destacados anteriormente, são parâmetros que devem ser monitorados por conta da importância que esses podem ter nos ensaios de ecotoxicidade. O nitrogênio amoniacal é um parâmetro geralmente relacionado com a toxicidade de efluentes como citado na seção II.3.4, enquanto a salinidade é importante para o organismo-teste utilizado no ensaio, dependendo da sua faixa de valores.

O nitrogênio amoniacal sofreu uma remoção de 12,28% de seu valor após a ultrafiltração, o permeado apresentou uma remoção de 16,94% após a ultrafiltração seguida da nanofiltração, resultando em uma remoção total de 27,14% (Figura IV.5). Em relação à salinidade, os valores foram levemente reduzidos após a ultrafiltração e nanofiltração (15 e 14,5 respectivamente), apresentando assim, valores na mesma faixa estudada para o lixiviado bruto nos ensaios de ecotoxicidade, segundo a NOP-INEA-008 (2018).

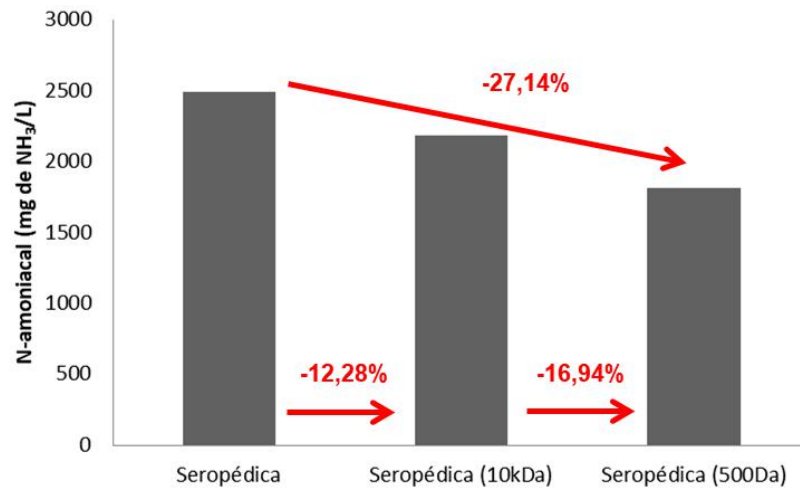


Figura IV.5 – Resultados de nitrogênio amoniacoal do lixiviado, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e de ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções.

Após os tratamentos aplicados, a remoção total de íons cloreto foi de 0,49%, além de não apresentar qualquer remoção após a ultrafiltração. A alcalinidade também apresentou uma redução pouco expressiva, sendo observada uma redução total de 7,97%.

IV.1.2.2 – Lixiviado de Gericinó

A caracterização dos permeados provenientes dos tratamentos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração no lixiviado de Gericinó são demonstrados nas Tabelas IV.4 e IV.5.

Tabela IV.4 – Resultados para os parâmetros físico-químicos após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) para o lixiviado de Gericinó.

Parâmetro	Valor
Absorbância em 254 nm (cm ⁻¹)	12,406
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ /L)	3678
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	2059
DQO (mg O ₂ /L)	1420
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	933
pH	8,19
Salinidade	10
Turbidez (NTU)	NA

NA – não analisado.

Tabela IV.5 – Resultados para os parâmetros físico-químicos após a ultrafiltração (NADIR® UPO10P, 5 bar) seguida da nanofiltração (NADIR® NPO30, 20 bar) para o lixiviado de Gericinó.

Parâmetro	Valor
Absorbância em 254 nm (cm ⁻¹)	4,46
Alcalinidade (mg de CaCO ₃ /L)	2561
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	2059
DQO (mg O ₂ /L)	613
Nitrogênio amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	845
pH	8,33
Salinidade	6
Turbidez (NTU)	NA

NA – não analisado.

Os tratamentos aplicados conseguiram diminuir os valores dos parâmetros estudados nesse trabalho. Entretanto, o processo de ultrafiltração para esse lixiviado não se mostrou tão efetivo quanto o aplicado no lixiviado de Seropédica. As reduções nessa etapa foram mais suaves, apresentando como exceção, a remoção de 25,78% da DQO. Embora isso tenha ocorrido, foi a um nível inferior ao obtido para a amostra de Seropédica.

A baixa remoção, nessa etapa, pode-se tratar de uma baixa massa molecular dos compostos presentes nesse lixiviado. Como o aterro não recebe mais resíduos domiciliares desde 2014, os processos de degradação da matéria orgânica ocorreram, decompondo substâncias com elevada massa molecular, gerando assim, compostos com massa molar reduzida. E isso é observado na Figura IV.6, na qual a remoção de DQO após a ultrafiltração seguida de nanofiltração é de 56,81%, e a remoção total de 67,94%.

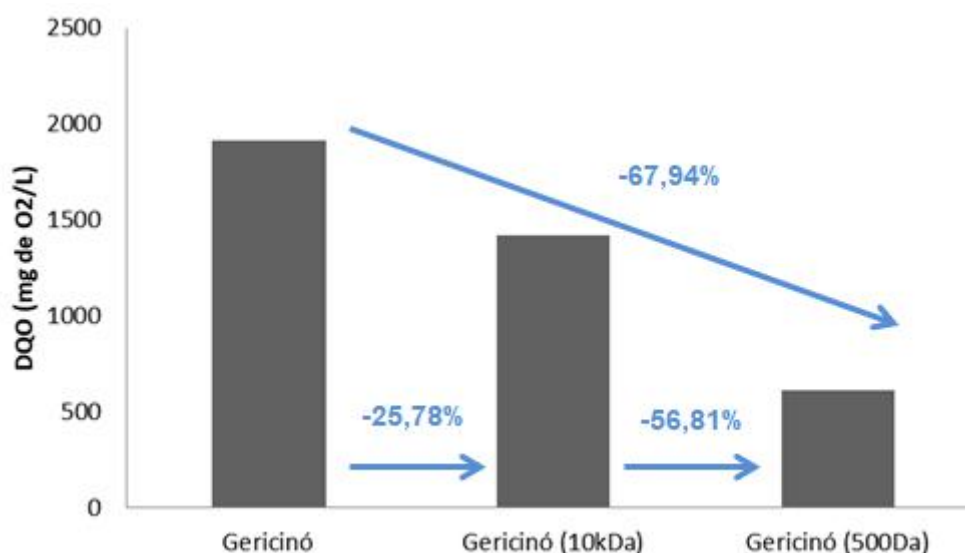


Figura IV.6 – Resultados de DQO do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração, apontando as respectivas remoções.

Em relação à absorbância em 254nm, a remoção após a ultrafiltração é de 1,12%, e após ultrafiltração seguida da nanofiltração de 64,05%, obtendo-se uma remoção total de 64,45%. Essa remoção total é basicamente composta pela remoção obtida após a ultrafiltração seguida da nanofiltração como é visto na Figura IV.7.

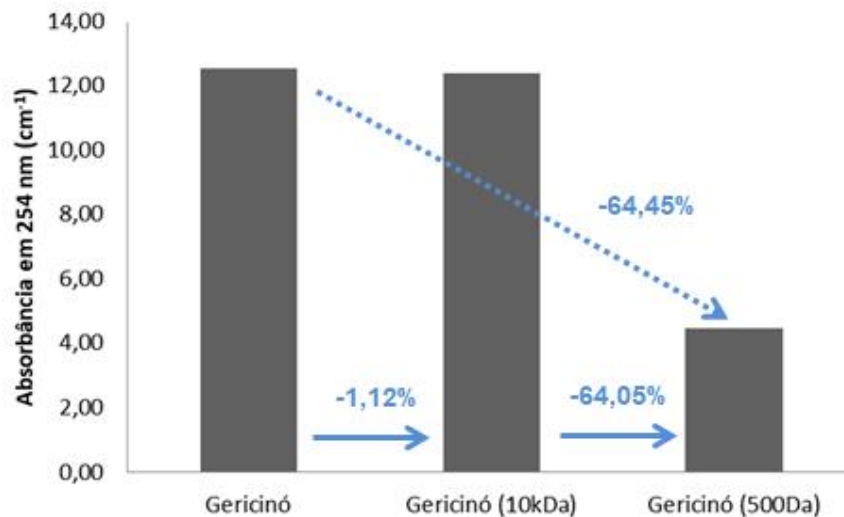


Figura IV.7 – Resultados da absorbância do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração em 254 nm, apontando as respectivas reduções.

A ultrafiltração foi pouco significativa se comparada ao outro processo, isso ocorre por motivo semelhante ao mencionado na DQO. Nesse caso, a absorbância em 254nm está majoritariamente relacionada aos compostos retidos na nanofiltração, assim como ocorre com a DQO. Esse aspecto é observado nas Figuras IV.8 e IV.9, que relacionam as faixas apresentadas para a DQO e a absorbância em 254nm.

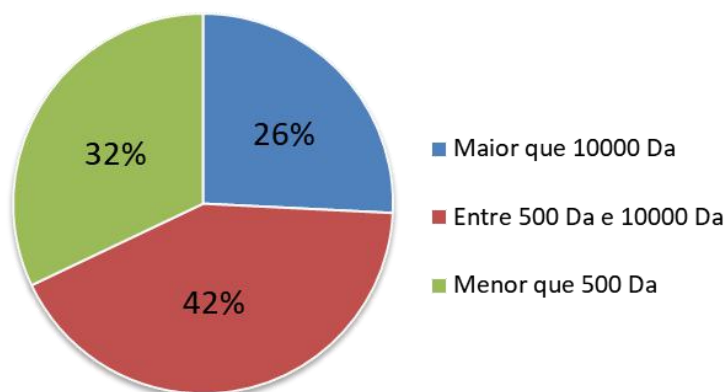


Figura IV.8 – Frações retidas de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Gericinó estudado que compõem a DQO.

A DQO do lixiviado de Gericinó foi constituída de 26% de compostos com massa molecular maior do que 10000 Da, 42% de componentes apresentam massa molecular entre 500 e 10000 Da, enquanto 32% é formado de substâncias de massas moleculares inferiores.

Já para a absorbância do lixiviado em 254nm, essa divisão, trona-se mais expressiva, pois apenas 1,12% dos componentes que absorvem nesse comprimento de onda são de massa molecular superior a 10000 Da, enquanto 63% apresentam massa molecular entre 500 e 10000 Da, e 36% têm massa molecular mais baixa, passando no permeado final. Esses resultados estão de acordo com o que foi discutido nessa mesma seção anteriormente.

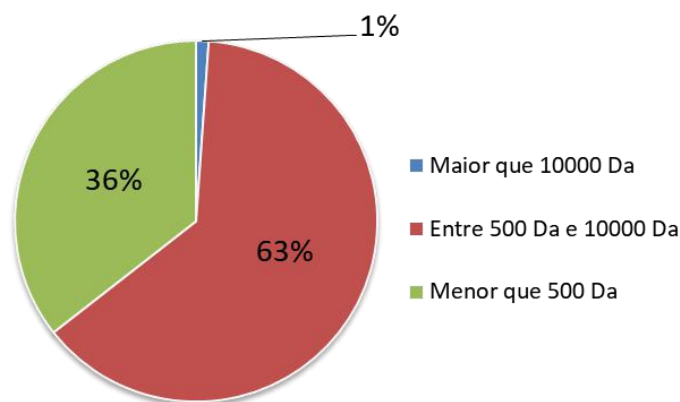


Figura IV.9 – Frações retidas dos compostos que absorvem em 254nm de acordo com o tratamento aplicado no lixiviado de Gericinó estudado.

A alcalinidade sofreu também uma redução expressiva após a nanofiltração, comparando com a remoção obtida na ultrafiltração, cujo valor foi reduzido em 2,54%, enquanto após a nanofiltração foi reduzido em 30,38%. Sendo assim, a remoção total foi de 32,15%. Isso mostra que os componentes retidos na nanofiltração são relevantes na resistência de variação do pH do lixiviado. Entretanto, os componentes com massa molar inferior ainda apresentam maior relevância. A salinidade sofreu uma redução total de 40%, sendo essa remoção obtida somente na nanofiltração.

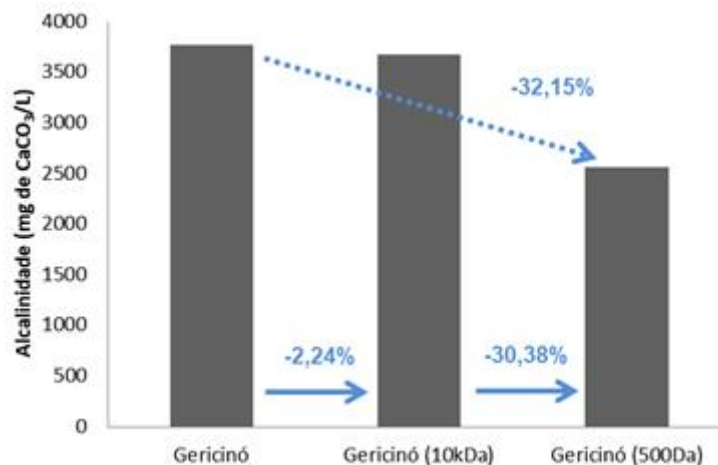


Figura IV.10 – Resultados de alcalinidade do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas remoções.

O nitrogênio amoniacal sofreu redução após os processos de separação por membranas. Na ultrafiltração, foi observada uma redução de 32,40% da presença desse parâmetro no lixiviado. Enquanto, após ultrafiltração seguida da nanofiltração, foi obtida uma redução de 9,42%, a remoção total foi de 38,77% (Figura IV.11). A concentração de íons cloreto não sofreu qualquer tipo de variação ao longo da série de tratamentos realizados.

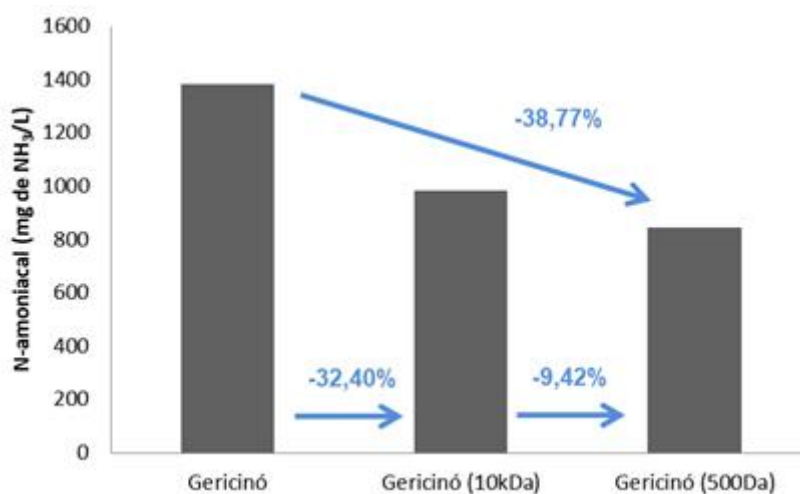


Figura IV.11 – Resultados de nitrogênio amoniacal do lixiviado de Gericinó, e dos permeados dos processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração, apontando as respectivas reduções.

IV.1.3 – Resumo da caracterização físico-química

Apresenta-se na Tabela IV.6 o resumo da caracterização físico-química dos dois lixiviados brutos e após os tratamentos realizados.

Tabela IV.6 – Resumos da caracterização físico-química dos lixiviados brutos e seus tratamentos.

	Lixiviado de Seropédica			Lixiviado de Gericinó		
	Bruto	Ultrafiltração	Ultrafiltração + Nanofiltração	Bruto	Ultrafiltração	Ultrafiltração + Nanofiltração
Abs. 254 nm (cm ⁻¹)	24,815	13,319	4,826	12,546	12,406	4,46
Alcalinidade (CaCO ₃ mg/l)	8622	8253	7934	4927	3678	2561
Cloreto (mg de Cl ⁻ /L)	3174	3174	3158	2059	2059	2059
DQO (mg/L)	3267	1883	1095	1913	1420	613
N-NH ₃ (mg de N- NH ₃ /L)	2489	2183	1813	1380	933	845
pH	8,05	8,57	8,89	8,19	8,19	8,33
Salinidade	18	15	14,5	10	10	6
Turbidez (NTU)	77	0,53	2,1	3,1	NA	NA

NA – não analisado. Abs. 254 nm – absorvância em 254 nm. N-NH₃ – nitrogênio amoniacal.

Na Tabela IV.6, é possível observar o resumo de todos os dados obtidos nos ensaios físico-químicos para os lixiviados de Seropédica e Gericinó, e seus respectivos tratamentos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração.

O lixiviado bruto de Seropédica apresentou valores dos parâmetros estudados superiores aos de Gericinó, provavelmente, pois o aterro de Seropédica ainda recebe RSU, diferentemente do aterro controlado de Gericinó.

Os tratamentos aplicados reduziram, em geral, os parâmetros aqui analisados de forma expressiva, destacando a redução da DQO, absorvância em 254 nm e nitrogênio amoniacal, apresentando reduções totais após os tratamentos de 66,48%; 80,55% e 27,14% para o lixiviado de Seropédica respectivamente. E reduções de 67,94%; 64,45 e 38,77 para o lixiviado de Gericinó.

Entretanto, os valores obtidos após os tratamentos ainda se encontram em patamares próximos aos obtidos em lixiviados brutos, como Ehrig (1983; 1988) reportou para valores médios de nitrogênio amoniacal e de íons cloreto de 741 mg/L e 2119 mg/L, além de DQO com valor médio de 3000 mg/L na fase metanogênica.

Com as respectivas salinidades obtidas tanto dos lixiviados brutos quanto dos tratamentos, é possível avaliar esses lixiviados em ensaios de ecotoxicidade com *Artemia* sp., segundo a NOP-INEA-008 (2018).

IV.2 – ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Após a realização dos ensaios de ecotoxicidade, os dados obtidos são então analisados no programa TSK a fim de se calcular os valores de $CL_{50_{48h}}$, além de seus respectivos limites inferiores e superiores para ter um nível de confiança de 95%. Com os dados dos ensaios também é possível obter os valores de fator de toxicidade (FT), e assim, avaliar os resultados dos lixiviados brutos e de seus tratamentos. Também foi utilizada análise estatística descrita por Buratini & Bertoletti (2014) a fim de observar se os valores de $CL_{50_{48h}}$ dos lixiviados brutos apresentam diferença significativa em relação aos permeados obtidos.

IV.2.1 – Resultados de Ecotoxicidade

Como mostrado nas análises físico-químicas, o lixiviado de Seropédica apresenta valores de todos os parâmetros estudados superiores ao lixiviado de Gericinó, ou seja, uma maior presença de poluentes. Isso pode se refletir na comparação da toxicidade apresentada no lixiviado, a Tabela IV.7 mostra os resultados dos ensaios de ecotoxicidade para os valores de CL50_{48h} e FT.

Tabela IV.7 – Resultados dos ensaios de ecotoxicidade com *Artemia* sp. para os lixiviados e seus respectivos tratamentos.

	Lixiviado de Seropédica		Lixiviado de Gericinó	
	CL50 _{48h} (IC)	FT	CL50 _{48h} (IC)	FT
Bruto	9,83 (9,07-10,65)	16	32,33 (28,88-35,96)	8
Após Ultrafiltração	17,06 (14,09 – 20,66)	16	29,93 (25,96 – 34,50)	16
Após Ultrafiltração + Nanofiltração	10,04 (8,55 – 11,79)	16	37,86 (32,97 – 43,48)	16

IC – Intervalo de confiança

Adicionalmente, foi realizada a análise estatística a fim de se observar se os valores de CL50_{48h} foram significativos entre cada etapa de tratamento descrita na seção III.4.4.4, os resultados são demonstrados na Tabela IV.8.

Tabela IV.8 – Resultados da análise estatística da comparação entre os valores de CL50_{48h} dos lixiviados brutos e dos permeados.

Seropédica	H	Z	Resultado
Bruto - ultrafiltração	1,231	1,74	Significativo (Z > H)
Bruto - (ultrafiltração + nanofiltração)	1,197	1,02	Não significativo (H > Z)
Gericinó	H	Z	Resultado
Bruto - ultrafiltração	1,19	1,08	Não significativo (H > Z)
Bruto - (ultrafiltração + nanofiltração)	1,19	1,17	Não significativo (H > Z)

Como mostrado na Tabela IV.8, os resultados de CL50_{48h} do permeado da ultrafiltração do lixiviado de Seropédica apresentou diferença significativa em reação ao lixiviado bruto, já o permeado da ultrafiltração seguida da nanofiltração não apresentou diferença significativa em relação ao lixiviado bruto.

Para o lixiviado de Gericinó, os resultados dos CL50_{48h} do permeado da ultrafiltração, e do permeado da ultrafiltração seguida de nanofiltração não apresentaram valores diferentes significativamente do lixiviado bruto. Sendo assim, os valores de CL50_{48h} estariam nos mesmos patamares do lixiviado bruto.

Na Tabela IV.7 é observado que o lixiviado de Seropédica é, de fato, mais tóxico, considerando o valor de CL50_{48h}. Isso ocorre possivelmente pela presença de uma concentração maior de poluentes que afetam o organismo, por exemplo, nitrogênio amoniacal, que apresenta uma concentração 80% maior no lixiviado de Seropédica se comparado ao lixiviado de Gericinó.

O nitrogênio amoniacal é descrito como um poluente que influencia de forma significativa na toxicidade do efluente (Waara, 2013). Nos lixiviados estudados, esse

parâmetro apresentou valores relativamente elevados, o que pode ter resultado na elevada toxicidade dos efluentes. E por conta da maior concentração no lixiviado de Seropédica, esse apresentou uma toxicidade maior.

Segundo Svensson et al. (2005), a *Artemia* sp. apresenta 80% de imobilidade em uma concentração de 1000 mg/L de nitrogênio amoniacal em água do mar reconstituída para um ensaio de 24 horas. E imobilidade 20% em concentração de 800 mg/L nas mesmas condições, o CE50_{24h} estaria entre esses valores, entretanto não foi reportado seu valor exato no trabalho. Em um ensaio mais prolongado, por exemplo, 48 horas de duração, poderiam ser obtidos valores de concentração menores para imobilidades equivalentes. Esses valores são próximos aos lixiviados brutos e seus respectivos tratamentos, e para um ensaio mais prolongado, os valores poderiam ser equivalentes aos encontrados nas diluições dos testes de ecotoxicidade.

Os resultados de ecotoxicidade obtidos nesse projeto são comparáveis aos dados apresentados no trabalho de Olivero-Verbel et al. (2008). Os valores de toxicidade para os lixiviados Seropédica e Gericinó ficam dentro da faixa estudada por Olivero-Verbel et al.(2008), que relataram valores de CL50_{48h} na faixa entre 3,20 e 39,33 % para *Artemia* sp. em lixiviados brutos. Possivelmente pelo amplo período de tempo estudado pelo trabalho deles (maio a setembro), que contribuiu para contemplar uma faixa mais extensa de valores por conta da sazonalidade.

Outros trabalhos, como de Silva (2004) e Svensson (2005) apresentaram valores diferentes dos obtidos no presente trabalho. Os valores reportados por Silva (2004) estavam na faixa entre 11,9 e 25,6 % para CL50_{48h}, como pode ser observado na seção II.3.4, ficando perto do limite superior do lixiviado de Seropédica. Enquanto para trabalho de Svensson (2005), os resultados foram de aproximadamente 75 % para CL50_{24h}, como esse é um valor para 24 horas, seria possível um aumento da toxicidade com o avanço do ensaio, contudo os valores para 48 horas não foram reportados.

Isso pode ser causado por conta das características intrínsecas de cada lixiviado, devido a diversos fatores como sazonalidade, tempo de operação do aterro, tipos de controles do aterro, e até mesmo os resíduos dispostos.

Outro fator a ser destacado é a faixa de salinidade que a *Artemia* sp. tolera. Segundo Venhaecke (1984), esse organismo suporta com elevado percentual de

sobrevivência (maior do que 90%), em geral, uma salinidade na faixa entre 35 e 110 em temperatura ambiente para meios nos quais apresentem o íon cloreto como ânion majoritário. Vanhaecke (1984) também reporta uma sobrevivência próxima a 50% para salinidade igual a 5 para *Artemia persimilis*. Como pode ser observada na caracterização físico-química, a salinidade obtida é inferior à faixa desejada para os dois efluentes, 18 para Seropédica e 10 para Gericinó. Isso prejudica a sobrevivência dos organismos durante os ensaios ecotoxicológicos.

Como é observado na atual legislação (NOP-INEA-008, 2018), a *Artemia* sp. é recomendada para ensaios ecotoxicológicos em efluentes com salinidade superior a 0,5. Esse valor é inferior ao que é tolerado pelo organismo, trazendo uma problemática do organismo ser inserido em um meio onde há falta de componentes importantes para seu desenvolvimento. Sendo assim, o ensaio seria prejudicado, pois o efeito tóxico não seria apenas dos poluentes presentes no efluente, como também a falta de componentes essenciais para o organismo-teste.

Os resultados para os ensaios de ecotoxicidade com *Artemia* sp. para os tratamentos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida de nanofiltração para lixiviado de Seropédica estão representados também na Tabela IV.7. Pode-se observar que após o tratamento de ultrafiltração, o permeado sofreu uma redução aparente no CL50_{48h} como observado também na análise estatística. Enquanto o permeado gerado da ultrafiltra seguida da nanofiltração apresentou valor de CL50_{48h} similar ao lixiviado bruto, também observada na análise estatística.

Essa diminuição com um posterior aumento de toxicidade é um resultado similar ao obtido por Silva (2004), no qual o lixiviado após passar por uma membrana com menor diâmetro de poros sofre um aumento de sua toxicidade, embora esse aumento não tenha atingido os mesmos patamares do lixiviado bruto. No estudo realizado por Silva (2004), o efluente passa por um tratamento de coagulação/floculação que diminui a toxicidade de 18,8 para 24,8 %. Em seguida, passa por um tratamento sequencial de ultrafiltração com membranas que retém massas moleculares superiores a 50, 20 e 5 kDa, os valores de CL50_{48h} obtidos são de 39; 40,9; e 32,2 % respectivamente. O autor não se aprofunda nesse aumento de toxicidade.

A concentração de nitrogênio amoniacal e a salinidade podem ter influenciado na toxicidade. A salinidade, que já estava relativamente baixa no efluente bruto,

reduziu mais após os tratamentos com membrana, o que pode ter dificultado a sobrevivência dos organismos-teste por se tratarem de organismos salinos. Além disso, a concentração de nitrogênio amoniacal ainda permaneceu em patamares relativamente elevados.

Os ensaios de ecotoxicidade para os permeados dos tratamentos aplicados no lixiviado de Gericinó apresentam seus resultados na Tabela IV.7. Na progressão dos tratamentos, pode-se observar pela análise estatística que os valores de $CL_{50_{48h}}$ obtidos não apresentaram diferença significativa. Sendo assim, não ocorre mudança nos valores de toxicidade.

Assim como o lixiviado de Seropédica, o lixiviado de Gericinó apresenta redução nos parâmetros estudados após os processos de tratamento aplicados. Entretanto, os valores obtidos ainda são relativamente elevados. Deve-se ressaltar o valor de nitrogênio amoniacal, ainda apresenta valores equivalentes aos obtidos para lixiviados brutos descritos na literatura, mesmo após os tratamentos. E também a salinidade que apresenta valores inferiores ao tolerado pela *Artemia* sp.

Em relação aos valores de FT, o lixiviado de Seropédica e os permeados produzidos após os tratamentos apresentaram valores de FT iguais (Tabela IV.7), os valores foram superiores ao permitido pela NOP-INEA-008 (FT = 8) para disposição em corpos hídricos. Já o lixiviado de Gericinó apresentou valor de FT = 8, enquanto os permeados produzidos apresentaram valor de FT = 16, valor superior ao permitido pela legislação atual.

Como pode ser observado, o comportamento dos valores de FT e $CL_{50_{48h}}$ apresentaram divergências, no lixiviado de Seropédica o valor de $CL_{50_{48h}}$ variou entre os tratamentos aplicados (Tabela IV.8), enquanto os valores de FT permaneceram iguais. Já para o lixiviado de Gericinó, os valores de $CL_{50_{48h}}$ permaneceram em uma mesma faixa (Tabela IV.8), enquanto o FT sofreu mudanças.

Vale ressaltar que o FT é a maior concentração na qual não se observa toxicidade, enquanto o $CL_{50_{48h}}$ é a concentração letal a 50% dos organismos no ensaio, sendo assim, esses parâmetros abordam diferentes características dos ensaios. O valor FT ainda se torna um parâmetro impreciso, pois não apresenta faixa de variação, não permitindo realizar uma análise estatística, o que pode levar a dúvida em relação ao valor exato de tal parâmetro. Enquanto isso, o $CL_{50_{48h}}$ permite

uma análise estatística mais precisa e mais rica para os ensaios ecotoxicológicos, como observado na Tabela IV.8. Sendo assim, pode-se inferir que os resultados de FT podem ser iguais, dada a imprecisão de tal parâmetro e os resultados das análises estatísticas.

IV.2.3 – Resumo dos resultados dos ensaios de ecotoxicidade

Como já foi pontuado, o lixiviado bruto de Seropédica apresentou uma toxicidade superior ao obtido para o lixiviado bruto de Gericinó. Isso ocorre, possivelmente, pela concentração mais elevada de poluentes no lixiviado de Seropédica, por exemplo, o nitrogênio amoniacal que é 80% mais elevado no lixiviado bruto de Seropédica se comparado ao de Gericinó.

Os tratamentos aplicados no lixiviado Seropédica não foram efetivos na remoção da toxicidade para a *Artemia* sp., ocorrendo uma diminuição da toxicidade após a ultrafiltração e uma retomada aos mesmos patamares do lixiviado bruto, após a ultrafiltração seguida da nanofiltração, ficando mais claro esse resultado a partir da análise estatística (Tabela IV.8). A baixa salinidade e a ainda elevada concentração de nitrogênio amoniacal podem ter sido os fatores mais expressivos para a elevada toxicidade mesmo após os tratamentos aplicados.

Para o lixiviado de Gericinó, os tratamentos também não foram efetivos na remoção da toxicidade do efluente, e seus respectivos valores permaneceram na mesma faixa do lixiviado bruto, comprovado nos resultados da Tabela IV.8. Mais uma vez, a baixa salinidade e a elevada concentração de nitrogênio amoniacal no efluente podem ter sido as principais causas da ainda elevada toxicidade do efluente, mesmo após os tratamentos.

Vale pontuar, que diferentes organismos podem sofrer efeitos distintos de um mesmo efluente, sendo uns mais resistentes do que outros. Por exemplo, Silva (2004) apresenta resultados de CL₅₀_{48h} para lixiviado bruto diferentes para *Artemia* sp. (entre 11,9 e 25,6%) e para *Danio rerio* (2,2%). Assim, pode-se observar que os organismos provavelmente interagem distintamente com os efluentes utilizados nos bioensaios. Uma avaliação com outros organismos de diferentes níveis tróficos, seria interessante para uma visão mais aprofundada nos efeitos tóxicos que o efluente pode causar ao ecossistema.

V – CONCLUSÃO

Nesse estudo, pode-se concluir que o lixiviado de Seropédica apresenta valores dos parâmetros estudados superiores aos obtidos para Gericinó. Isso ocorreu, possivelmente, por conta do fechamento do aterro controlado de Gericinó para depósito de resíduos sólidos urbanos em 2014, não havendo a renovação da matéria orgânica no aterro, está sendo degradada sem sua manutenção. Isso resultou na diminuição dos valores dos parâmetros como DQO e absorvância em 254 nm.

Parâmetros como nitrogênio amoniacal e cloreto apresentam diferenças por conta das características intrínsecas dos resíduos depositados, pois esses parâmetros não mudam suas concentrações de forma significativa em função do tempo. A turbidez superior para o lixiviado de Seropédica se deve também a contínua deposição de RSU.

A partir da caracterização físico-química dos lixiviados, foi observado que ambos os aterros encontram-se na fase metanogênica de decomposição da matéria orgânica, pois os valores de seus parâmetros, em geral, estão dentro ou próximo da faixa encontrada para lixiviados nesta fase.

Os tratamentos por processos de ultrafiltração, e ultrafiltração seguida da nanofiltração permitiram a redução dos valores dos parâmetros estudados para ambos os lixiviados, sendo mais significativas em relação à DQO, absorvância em 254 nm e nitrogênio amoniacal. No lixiviado de Seropédica, as reduções após os tratamentos foram de 66,48%, 80,55%, e 27,14% para DQO, absorvância em 254 nm e nitrogênio amoniacal respectivamente. Enquanto para o lixiviado de Gericinó a redução foi de 67,94%, 64,45% e 32,15% respectivamente para os mesmos parâmetros.

No lixiviado de Seropédica, 42% da DQO é formada por componentes que apresentam massa molecular superior a 10000 Da, 24% entre 500 e 10000 Da, e 34% inferior a 500 Da. Enquanto para o lixiviado de Gericinó, 26% superior a 10000 Da, 42% entre 500 e 10000 Da, e 32% inferior a 500 Da.

Pode-se observar que o lixiviado de Seropédica apresenta compostos na faixa de massa molecular mais elevada do que Gericinó. Isso fica mais evidente na divisão em relação à absorvância em 254 nm. No lixiviado de Seropédica, 47% da

absorbância em 254 nm é composta por componentes de massa molecular superior a 10000 Da, 34% entre 500 e 10000 Da, e 19% inferior a 500 Da. Enquanto para Gericinó, apenas 1% é superior a 10000 Da, 65% está entre 500 e 10000 Da e 36% inferior a 500 Da.

Por fim, observando os dados ecotoxicológicos, o lixiviado de Seropédica apresentou uma toxicidade superior ao lixiviado de Gericinó para a *Artemia* sp., possivelmente por conta da maior presença de poluentes em sua constituição, por exemplo, nitrogênio amoniacal.

O lixiviado de Seropédica apresentou uma diminuição após a ultrafiltração, seguida de um aumento após a nanofiltração, com uma retomada aos mesmos patamares do lixiviado bruto para o CL50_{48h} pela análise estatística realizada. Já o lixiviado de Gericinó não sofreu redução da toxicidade após os tratamentos, ficando no mesmo patamar do lixiviado bruto, como indicado na análise estatística. A permanência da toxicidade pode ter sido causada pela ainda elevada presença de nitrogênio amoniacal após os tratamentos, que estão em patamares próximos aos lixiviado brutos, além dos permeados e lixiviados brutos apresentarem uma salinidade inferior ao tolerado pela *Artemia* sp.

A salinidade inferior ao tolerado pela *Artemia* sp. pode ter causado um efeito tóxico no organismo que não teria os componentes para sua sobrevivência, prejudicando o ensaio, pois o efeito tóxico não seria apenas relacionado aos poluentes presentes nos lixiviado, como também na falta da salinidade para o organismo.

Para estudos futuros, seria interessante a análise do efluente após um arraste de nitrogênio amoniacal para a observação de possíveis efeitos do nitrogênio amoniacal nesse organismo. Além disso, ensaios com variação de salinidade poderiam confirmar o efeito das baixas salinidades fora da faixa tolerada pela *Artemia* sp. Ademais, estudo de outros organismos também poderia ser interessante a fim de se obter uma visão mais ampla sobre os efeitos tóxicos que o lixiviado pode causar ao ecossistema.

REFERÊNCIAS

ABATZOPOULOS, T. J., BEARDMORE, J. A., CLEGG, J. S., SORGELOOS, P. (eds) **Artemia: Basic and Applied Biology. Biology of Aquatic Organisms, vol 1.** Springer, Dordrecht. 2002.

ABNT. **NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento.** Rio de Janeiro. 1992. p. 7.

ABNT. **NBR 16530: Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea, Brachiopoda).** Rio de Janeiro. 2016. p. 16.

ABNT. **NBR 15469: Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras.** Rio de Janeiro. 2015. p. 16.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no brasil.** São Paulo, ABRELPE: Dezembro, 2020.

AHMED, F. N., LAN, C. Q. **Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review.** Desalination, v. 287, p. 41–54, 2012.

ALFAIA, R. G. DE S. M. **Avaliação da eficiência da coagulação/floculação combinada com processos de separação por membranas em lixiviado de aterro sanitário.** Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 184. 2019.

AMARAL, M. C. S. et al. **Pilot aerobic membrane bioreactor and nanofiltration for municipal landfill leachate treatment.** Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 51, n. 8, p. 640–649, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the for the Examination of Water and Wasterwater.** 23ª edição. 2017.

ARAGÃO, M. A., ARAÚJO, R. P. A. **Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos**, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E., *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 117 – 152.

ARENZON, A., NETO, T. J. P., GERBER, W. **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais**. Porto Alegre, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16530, Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Artemia sp* (Crustacea, Brachiopoda)**, Rio de Janeiro, 2016. 16 p.

AZIZ, S. Q., AZIZ, H. A., YUSOFF, M. S., et al. **Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study**. *Journal of Environmental Management*. v. 91, n. 12, p. 2608–2614, 2010.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd edition. Menlo Park, California: Wiley, 2004.

BARLAZ, M. A., SCHAEFER, D. M., HAM, R. K. **Bacterial population development and chemical characteristics of refuse decomposition in a simulated sanitary landfill**. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 55, n. 1, p. 55–65, 1989.

BAUN, A. et al. **Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills - Chemical analysis and toxicity tests**. *Water Research*, v. 38, n. 18, p. 3845–3858, 2004.

BENGTSON, D., LÉGER, P., SORGELOOS, P. **Use Of *Artemia* As A Food Source For Aquaculture**. In: BROWNE, R. A., SORGELOOS, P., TROTMAN, C. N. A. *Artemia Biology*. Florida, EUA. CRC Press. 1990.

BERNARD, C. et al. **Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. I. Determination of leachate toxicity with a battery of acute tests**. *Chemosphere*, v. 33, n. 11, p. 2303–2320, 1996.

BERNARD, C.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D. D. **Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates: 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests.** Chemosphere, v. 35, n. 11, p. 2783–2796, 1997.

BERTOLETTI, E., ZAGATTO, P. A. **Aplicação dos Ensaio Ecotoxicológicos e Legislação Pertinente**, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E., Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 347 – 382.

BRAGA, B. et al. **Engenharia Ambiental, o desafio do desenvolvimento sustentável**, 2ª edição, São Paulo: PEASON, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, **Conselho Nacional do Meio Ambiente, RESOLUÇÃO Nº 430**, 2011.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, **Conselho Nacional do Meio Ambiente, RESOLUÇÃO Nº 357**, 2005.

BURATINI, S. V., BERTOLETTI, E. **Análise Estatística**, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 221 - 247.

CICLUS. Centro de Tratamento de Resíduos (CTR Rio). Disponível em : <http://www.ciclusambiental.com.br/ciclus_ctr.php>. Acesso em: dezembro de 2020.

CHRISTENSEN, T. H., KJELDEN, P., HANS-JØRGEN, A., et al. **Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 24, n. 2, p. 119–202, 1994.

CLEGG, J. S., TROTMAN, C. N. A. **Physiological And Biochemical Aspects Of Artemia Ecology.** In: ABATZOPOULOS, T. J., BEARDMORE, J. A., CLEGG, J. S.,

SORGELOOS, P. (eds) *Artemia: Basic and Applied Biology. Biology of Aquatic Organisms*, vol 1. Springer, Dordrecht. 2002. p. 129 - 159.

CORRÊA, B. R. et al. **Aterro controlado em Presidente Prudente (SP)**. *GeoAtos – revista geografia em atos*. Presidente Prudente, n. 14, v. 07, p. 203-221, dez. 2019.

COSTA, R.G., OLIVI, P., Botta, C. M. R., Espindola, E. L. G. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. *Química Nova*, São Paulo, v.31, n.7, p.1820-1830, set. 2008.

CRIEL G.R.J., MACRAE T.H. **Artemia Morphology and Structure**. In: ABATZOPOULOS, T. J., BEARDMORE, J. A., CLEGG, J. S., SORGELOOS P. (eds) *Artemia: Basic and Applied Biology. Biology of Aquatic Organisms*, vol 1. Springer, Dordrecht. 2002. p. 1 - 24.

DE ALMEIDA, R. **Aplicação de cal e nanofiltração no tratamento de lixiviado de aterro sanitário: avaliação tecnológica e estimativa de custos**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 182. 2018.

DHONT, J.,SORGELOOS, P. **Applications Of Artemia**. In: ABATZOPOULOS, T. J., BEARDMORE, J. A., CLEGG, J. S., SORGELOOS, P. (eds) *Artemia: Basic and Applied Biology. Biology of Aquatic Organisms*, vol 1. Springer, Dordrecht. p. 251 - 272.

DOMINGUES, D. F., BERTOLETTI, E. **Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos**, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 154 -184.

EHRIG, H. J. **Quality And Quantity Of Sanitary Landfill Leachate**. *Waste Management & Research*, volume 1, nº 1, p. 53 – 68, 1983.

EHRIG, H. J. **Water And Element Balances Of Landfills**. *Lecture Notes in Earth Sciences: The Landfill*, Berlim, volume 20, p.83 – 115, mar. 1988.

Examination of Water and Wastewater. 23 ed. Washington, DC. APHA , 2017.
FREDERICK G. POHLAND AND STEPHEN R. HARPER. **Critical review and summary of leachate.** EPA/600/2-86/073, PB86–240181, 1987.

GALVÃO, D. F., GOMES, E. R. dos S. **Os Processos De Separação Por Membranas E Sua Utilização No Tratamento De Efluentes Industriais Da Indústria De Laticínios: Revisão Bibliográfica.** Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, v. 70, n. 6, p. 349-360, nov/dez, 2015.

GAO, J., Chys, M., OLOIBIRI, V., AUDENUAERT, W. T. M. **The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view.** Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, volume 14, nº 1, p. 93 - 122, Mar. 2015.

GHIGGI, F. F. **Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona/Ftaloilquitosana com Propriedade Antifouling.** Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p. 81. 2014.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas.** Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURFTON, R. B. **Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays.** Environ. Sci. Technol, v. 11, p.714-719, 1977.

HARTMANN, K. H., HOFFMANN, E. **Leachate treatment: Design recommendations for small but extremely fluctuating, highly polluted quantities of water.** Water Science and Technology, v. 22, n. 3–4, p. 307–314, 1990.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Critérios e Padrões Para Controle da Ecotoxicidade Aguda em Efluentes Líquidos.** NOP-INEA-008, 2018.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Critérios e Padrões para Controle da Toxicidade em Efluentes Líquidos Industriais**. NT-213.R4, 1990.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Critérios e Padrões para Lançamento de efluentes líquidos**. NT-202. R-10, 1986.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Diretriz de Controle de Efluentes Líquidos Industriais**. DZ-209. R-2, 1987.

ISIDORI, M. et al. **Toxicity identification evaluation of leachates from municipal solid waste landfills: A multispecies approach**. Chemosphere, v. 52, n. 1, p. 85–94, 2003.

KJELDSEN, P. et al. **Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, volume 32, nº 4, p. 297-336, 2002.

LIMA, S. M. DOS S. **Quantificação e remoção de substâncias húmicas em lixiviados provenientes de aterros de resíduos sólidos urbanos**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 194. 2017.

METCALF, E.; EDDY, M. **Wastewater engineering: treatment and Resource recovery**. 5.ed. New York: McGraw Hill, 2014. 2018 p.

MOURA, D. A. G. **Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 131. 2008.

MOZETO, A.A., ZAGATTO, P. **A. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente**, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E., Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 15 – 38.

NETA, M. A. V. **Manejo de resíduos sólidos**. In: IBGE. Atlas de saneamento, Rio de Janeiro, IBGE, 2011. p. 268.

NGO, H., GUO, W., XING, W. **Applied technologies in municipal solid waste landfill leachate treatment**. In: VIGNESWARAN, S. Waste Water Treatment Technologies - Volume II - Encyclopedia of Life Support System. p. 199 – 257. 2008.

OLIVERO-VERBEL, J.; PADILLA-BOTTET, C.; DE LA ROSA, O. **Relationships between physicochemical parameters and the toxicity of leachates from a municipal solid waste landfill**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 70, n. 2, p. 294–299, 2008.

PAM MEMBRANAS SELETIVAS. **Procedimento de Operação de Célula de Osmose Inversa em Batelada**. Rio de Janeiro.

PREFEITURA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO. **Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos – PMGIRS da Cidade do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, PREFEITURA DA CIDADE DO RIO DE JANEIRO. Jun. 2015. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/3372233/4160602/PMGIRS_Versao_final_publicacao_DO_dezembro2015_19_ABR_2016_sem_cabecalho1.pdf>. Acesso em: Setembro de 2019.

PODRABSKY, J. E., HAND, S. C. **Physiological strategies during animal diapause: lessons from brine shrimp and annual killifish**. The Journal of Experimental Biology, volume 218, nº 12, p. 1897-1906. Jun. 2015.

RAGAZZI, M. **Sewage and Landfill Leachate, Assessment and Remediation of Environmental Hazards**, Oakville: Apple Academic Press, Inc, 2016

RENOU, S. et al. **Landfill leachate treatment: Review and opportunity**. Journal of Hazardous Materials, volume 150, nº 3, p. 468 - 493, feb. 2008.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. **Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate**. Chemosphere, v. 55, n. 2, p. 207–214, 2004.

SILVA, D. C. V. R. da; POMPÊO, M., PAIVA, T. C. B. de. **A Ecotoxicologia no contexto atual no Brasil**. In: Ecologia de reservatórios e interfaces [S.l: s.n.], 2015. p. 340-353.

SILVA, F. B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**.

Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 117. 2009.

SVENSSON, B. M. et al. **Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills**. Environmental Monitoring and Assessment, v. 102, n. 1–3, p. 309–321, 2005.

TRIANANTAPHYLLIDIS, G. V., ABATZOPOULOS, T. J., SORGELOOS, P. **Review of the biogeography of the genus Artemia (Crustacea, Anostraca)**. Journal of Biogeography, volume 25, nº 2, p. 213-226, Mar. 1998.

TSPARPALI, V., KAMILARI, M., DAILIANIS, S. **Seasonal alterations of landfill leachate composition and toxic potency in semi-arid regions**. Journal of Hazardous Materials, volumes 233-234, p. 163– 171, set. 2012.

UMAR, M., AZIZ, H. A., YUSOFF, M. S. **Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate**. Waste Management, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms**, 5th edition, Washington, 2002. 266 p.

VANHAECKE, P., SIDDALL, S. E., SORGELOOS, P. **International study on Artemia. XXXII. Combined effects of temperature and salinity on the survival of**

Artemia of various geographical origin. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., V. 80, pp. 259-215, 1984.

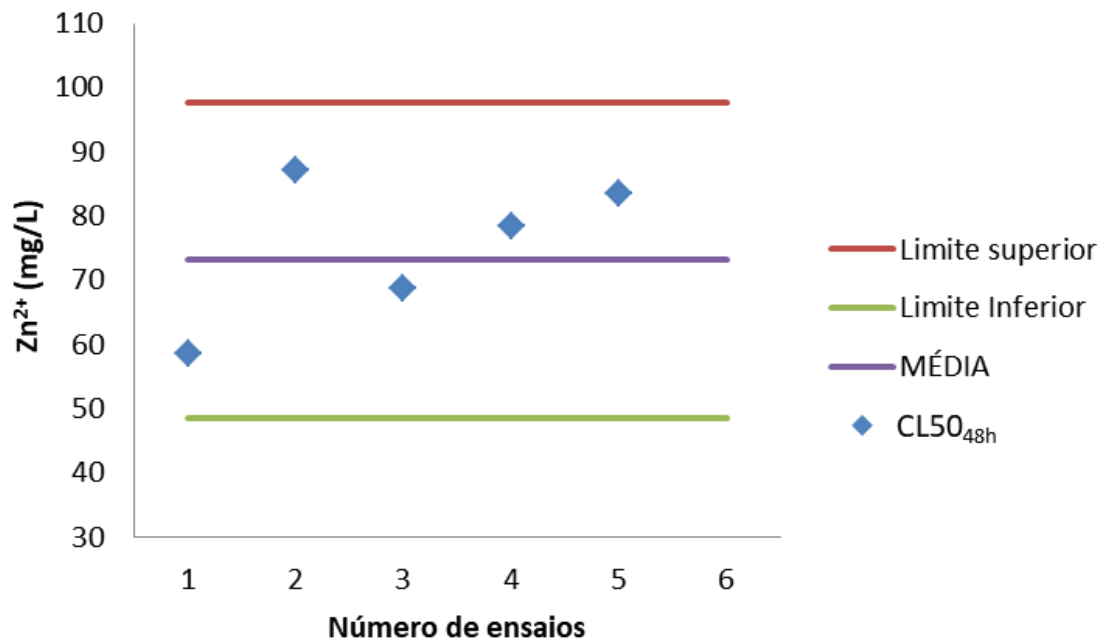
WAARA, S. **Landfill Leachate Ecotoxicity**. In: Férard, J. F., Blaise, C. (editores) Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology. Springer, Dordrecht, 2013, p. 649 – 669.

WALKER, C.H., SIBLY, R.M., PEAKALL, D.B. **Principles of Ecotoxicology**, 2nd edition, New York: Taylor & Francis, 2001.

WEISHAAR, J. L., AIKEN, G. R., BERGAMASCHI, B. A., et al. **Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon**. Environmental Science and Technology, v. 37, n. 20, p. 4702–4708, 2003.

ZAGATTO, P. A. Ecotoxicologia, In: ZAGATTO, P. A., BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações**, 2ª edição, São Paulo: RiMa, 2014. p. 1 – 14.

APÊNDICE I – CARTA CONTROLE



Média = 73,21 mg/L

Desvio padrão = 17,67 mg/L

Coefficiente de variação = 16,8%

Limite superior = 97,8 mg/L

Limite inferior = 48,6 mg/L