

Raphael Zanelato Barbosa

**INFLUÊNCIA DA NANOPARTÍCULA DE PRATA NA  
TOXICIDADE DO LIXIVIADO DE REATORES PILOTO COM  
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior.

Florianópolis  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Barbosa, Raphael Zanelato  
INFLUÊNCIA DA NANOPARTÍCULA DE PRATA NA  
TOXICIDADE DO LIXIVIADO DE REATORES PILOTO COM  
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU) / Raphael Zanelato  
Barbosa ; orientador, Armando Borges de Castilhos  
Junior , 2017.  
93 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Resíduos Sólidos  
Urbanos. 3. Lixiviado. 4. Toxicidade. 5.  
Nanopartículas de Prata. I. , Armando Borges de  
Castilhos Junior. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Ambiental. III. Título.



**“Influência da Nanopartícula de Prata na Toxicidade de Lixiviado de Reatores Piloto com Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)”**

**Raphael Zanelato Barbosa**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Armando Borges de Castilhos Jr., Dr.  
(Orientador)

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª.

Prof. William Gerson Matias, Dr.

Prof. Joel Dias da Silva, Dr.

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª  
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL  
JUNHO/2017



*Aos meus pais, Amilton e Alzenira,  
que tanto me deram amor e apoio e  
ao meu companheiro, Henrique,  
pelo apoio, amor, carinho e força  
quando mais precisei.*



## AGRADECIMENTOS

A meu Orientador, o professor Dr. Armando Borges de Castilhos Junior, por muito mais que uma orientação, por acreditar nas minhas capacidades, pela amizade, por seu grande aporte científico e orientações para a realização deste trabalho e, especialmente, por sua paciência, apesar de todos os percalços pessoais ocorridos neste período, numa demonstração de confiança, que espero um dia poder oferecer aos meus alunos, assim como recebi;

Aos membros da banca examinadora, o professor Dr. William Gerson Matias, a professora Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer e ao professor Dr Joel Dias da Silva, pelas contribuições na avaliação deste trabalho;

Aos mais que queridos colegas mestrandos, doutorandos e pós-doutorandos do LARESO, por toda a amizade, fraternidade, momentos de descontração, conhecimento e contribuições desde o início, José Barrios, Marlon Capanema, Naiara Ramos, Isabela Bonatto, Carina Malinowsky, Sara Meireles, Juliano Gomes, Luiz Gabriel, Vanderson Henrique e Thaianna Cardoso;

Aos bolsistas e voluntários também do LARESO, Lorena Régis, Bruno Eduardo, Helga Felix, Jonathan Alessandro, Luiza Denardin, por toda a amizade, carinho, conhecimento e pelas quais reconheço o quanto trabalharam e se dedicaram;

Às grandes amigas que fiz durante este mestrado e que levarei para toda a vida, Bruna Menon, Fabíola Tomassoni, Cristiane Lisboa e Beatriz Lima;

Aos mais que queridos do LIMA, Renato e Elaine, por todo o suporte, conhecimento e colaboração nas análises;

Agradeço também à equipe de pesquisadores e amigos do Laboratório de Toxicologia Ambiental LABTOX, Rodrigo Puerari, Bianca Oscar e Miriam Arl;

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) pela oportunidade concedida para a realização dos estudos e serviços prestados;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);

A todos que de alguma forma me ajudaram. Sinceramente.

**OBRIGADO!**





**YOU BETTER WORK! – RuPaul Charles**



## RESUMO

Por conta da diversidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) e as diferentes fases de decomposição, o lixiviado resultante é uma mistura química complexa e com potencial toxicológico. Muitos RSU são considerados perigosos por apresentarem metais traço ou nanopartículas em sua composição, potencializando sua periculosidade, já que esses efeitos são intensificados pela dispersão nanométrica. O tamanho das nanopartículas facilita o seu transporte na atmosfera, em águas e em solos e dificulta a sua remoção por técnicas convencionais de filtração. As nanopartículas de prata (NPAg) já têm sido estudadas por seus efeitos microbicidas, mas ainda falta investigações da influência do seu comportamento em resíduos em decomposição. O objetivo deste trabalho foi verificar a toxicidade do RSU contendo diferentes concentrações de NPAg. Para isso, foram realizados testes de toxicidade aguda com a *Daphnia magna* em resíduos contendo 50, 150 e 450 mg NPAg/Kg, além de um branco para controle. Os microcrustáceos se mostraram apropriados para este estudo. Os testes de toxicidade aguda, realizados com *Daphnia magna*, confirmaram a toxicidade dos lixiviados, assim como confirmaram que as nanopartículas de prata são tóxicas, apresentando CE<sub>50,48h</sub> variando entre 0,041% e 5,51%. A variável pH demonstrou grande correlação com a CE<sub>50</sub>, sugerindo que o pH é a principal variável química indicadora de toxicidade, para as condições do experimento. Os resultados podem trazer benefícios para a gestão dos RSU, a partir do pré-tratamento dos mesmos, afim de eliminar potenciais riscos ambientais.

**Palavras-chave:** Resíduos Sólidos Urbanos; Lixiviado; Toxicidade; Nanopartículas de Prata.



## ABSTRACT

Due to the diversity of Municipal Solid Waste (MSW) and the different stages of decomposition, the resulting leachate is a complex chemical mixture with toxicological potential. Many MSW are considered dangerous because they present metals or nanoparticles in their composition, increasing their dangerousness, since these effects are intensified by the nanometric dispersion. The size of nanoparticles facilitates their transport in the atmosphere, water and soil and makes it difficult to remove them by conventional filtration techniques. Silver nanoparticles (AgNPs) have already been studied for their microbicidal effects, but investigations of the influence of their behavior on decomposing residues are still lacking. The objective of this work was to verify the toxicity of MSW containing different concentrations of AgNPs. For this, acute toxicity tests with *Daphnia magna* was performed on residues containing 50, 150 and 450 mg AgNPs/kg, as well as a blank, in addition to a blank for control. The microcrustaceans were appropriate for this study. The acute toxicity tests performed with *Daphnia magna* confirmed the toxicity of the leachates, as well as confirming that the silver nanoparticles are toxic, presenting CE<sub>50,48h</sub> ranging from 0,041% to 5,51%. The pH variable showed a high correlation with CE<sub>50</sub>, suggesting that pH is the main chemical indicator of toxicity, for the conditions of the experiment. The results can bring benefits to the management of solid urban waste, from the pre-treatment of them, in order to reduce potential environmental risks.

**Keywords:** Municipal Solid Waste; Leached; Toxicity; Silver Nanoparticles.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fenômenos físicos e químicos da dissolução dos minerais..	21
Figura 2 – Processo de degradação aeróbia dos RSU.....	25
Figura 3 – Esquema do processo de decomposição anaeróbia dos RSU.....	26
Figura 4 – Principais impactos ambientais resultantes da disposição de resíduos em aterro sanitário.....	32
Figura 5 – Esquema geral dos processos de degradação dos RSU.....	32
Figura 6 – Balanço hídrico da formação de percolado .....	33
Figura 7 – Mecanismos de interação entre NPAg e a célula bacteriana.	41
Figura 8 – Microscopia eletrônica da incorporação de NPAg em <i>Escherichia coli</i> .....	42
Figura 9 – Fluxograma com as principais etapas deste trabalho.....	50
Figura 10 – Esquema dos quatro pilotos que simulam um aterro de RSU.....	53
Figura 11 – Imagem dos reatores piloto em operação.....	54
Figura 12 – Imagem dos pilotos com detalhes dos termômetros e marcação.....	55
Figura 13 – Coleta de lixiviado sendo realizada.....	57
Figura 14 – Esquema do teste de toxicidade aguda.....	58
Figura 15 – Montagem do teste de toxicidade aguda.....	59





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos básicos de cada categoria de resíduos sólidos urbanos.....	19
Tabela 2 – Efeitos da atividade microbiológica nos RSU.....	22
Tabela 3 – Produtos intermediários do processo de degradação aeróbia dos RSU.....	23
Tabela 4 – Produtos finais do processo de degradação dos RSU.....	24
Tabela 5 – Composição do lixiviado com diferentes idades.....	34
Tabela 6 – Compostos orgânicos xenobióticos mais frequentemente observados em lixiviado de aterros.....	35
Tabela 7 – Variáveis físico-químicas a serem analisadas e os métodos utilizados.....	56
Tabela 8 – Controle de coleta de lixiviado.....	60
Tabela 9 – Resultados das análises físico-químicas das amostras dos reatores pilotos.....	61
Tabela 10 – Valores da CE <sub>50, 48h</sub> , para as amostras provenientes dos reatores pilotos.....	62
Tabela 11 – Correlação entre as variáveis e a CE <sub>50,48h</sub> .....	64
Tabela 12 – Correlação entre metais e a CE <sub>50,48h</sub> .....	65



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

NPCuO – Nanopartículas de Óxido de Cobre  
NPAg – Nanopartículas de prata  
RSU – Resíduos Sólidos Urbanos  
FORSUp – Fração Orgânica de Resíduos Sólidos padrão  
Mg – miligrama  
Kg – Kilograma  
L – Litro  
PNRS – Programa Nacional de Resíduos Sólidos  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
NBR – Norma Brasileira Regulamentadora  
MO – Matéria Orgânica  
RO – Resíduo Orgânico  
GIRSU – Gestão Integrada dos Resíduos Sólidos Urbanos  
ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza  
Pública e Resíduos Especiais  
DBO - Demanda Biológica de Oxigênio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
Nm – nanômetro  
DNA – Ácido desoxirribonucleico  
USEPA – Unites States Environmental Protection Agency  
CE50 – Concentração de Efeito 50%  
CL50 – Concentração Letal 50%  
LARESO – Laboratório de Resíduos Sólidos  
LABTOX – Laboratório de Toxicologia  
LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente  
ST – Sólidos Totais  
STV – Sólidos Voláteis Totais  
STF – Sólidos Fixos Totais  
NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl  
CASAN - Companhia Catarinense de Águas e Saneamento  
AME – Atividade Metanogênica Específica  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
COMCAP - Companhia Melhoramentos da Capital  
AMPTS II - Automatic Methane Potential Test System



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>24</b>
<b>1.3 OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
1.3.1 OBJETIVO GERAL .....	25
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS: PRINCIPAIS DEFINIÇÕES .....</b>	<b>26</b>
2.1.1 CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS .....	27
2.1.2 DEGRADAÇÃO DOS RSU.....	30
2.1.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE DEGRADAÇÃO DOS RSU .....	30
2.1.3.1 <i>Processos biológicos de degradação dos RSU.....</i>	<i>31</i>
2.1.3.1.1 <i>Degradação aeróbia.....</i>	<i>32</i>
2.1.3.1.2 <i>Degradação anaeróbia.....</i>	<i>35</i>
2.1.4 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS: COMPOSTAGEM, BIODIGESTÃO, INCINERAÇÃO.....	36
2.1.5 DISPOSIÇÃO FINAL: ATERRO SANITÁRIO.....	40
2.1.6 LIXIVIADO .....	43
2.1.7 PILOTOS SIMULADORES DE ATERROS SANITÁRIOS	47
<b>2.2 NANOTECNOLOGIA.....</b>	<b>48</b>
2.2.1 APLICAÇÕES DA NANOTECNOLOGIA .....	49
2.2.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA (NPAG) .....	50
2.2.3 NANORESÍDUOS.....	53
<b>2.3 TOXICIDADE .....</b>	<b>56</b>
2.3.1 TOXICIDADE AGUDA .....	58
2.3.2 ENSAIOS COM DAPHNIA MAGNA .....	58
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>60</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>70</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO.....	60
4.2 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	62
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 APRESENTAÇÃO DO TEMA

Uma das ciências que tem recebido destaque nos últimos anos é a nanociência. O aumento de interesse por nano-materiais e o estudo de suas propriedades tem sido um dos maiores desafios científicos desde a popularização da nanotecnologia. Por serem muito versáteis (QUINA, 2004), as nanopartículas de óxidos metálicos têm muita importância como campo de pesquisa e são indicadas para utilização em várias áreas.

Tratando-se de escala nanométrica, os materiais apresentam comportamento muito distinto de suas conhecidas propriedades físico-químicas em escalas maiores (QUINA, 2004; GARCIA, 2011), principalmente em relação à sua atividade química, que tem proporcionado o desenvolvimento de novos reagentes, catalisadores e fármacos muito mais potentes, graças às aumentadas superfícies de contato que as nanopartículas proporcionam (GARCIA, 2011)

Por exemplo, as nanopartículas de óxido de cobre (NPCuO), são utilizadas em pinturas anti-incrustantes navais, por possuírem propriedades antimicrobianas (RANGEL, 2014) que evitam a formação de crostas nos cascos das embarcações e essas consequentemente aumentam o consumo de combustível e diminuem a velocidade. Essas nanopartículas têm atraído atenção em áreas como nanoeletrônica e em estudos na área médica. Em sua grande maioria, os estudos são feitos com nanopartículas de prata (NPAg) ou prata coloidal, por possuírem ação contra uma ampla variedade de bactérias, fungos e vírus (RANGEL, 2014).

O uso de partículas nanométricas em solução, de tamanho variando de  $10^{-9}$ m à  $10^{-6}$ m (KEY e MASS, 2001) é relatado em documentos do século 18, mas seu uso foi mais intensificado no início do século 20 (GIBBS, 1999). Inúmeras questões devem ser levantadas acerca das mudanças de propriedades que os elementos na escala nanométrica sofrem (MATIAS, 2012).

Entretanto, as nanopartículas de prata também podem ser tóxicas. Estudos já demonstraram que NPAg podem matar células do fígado e do cérebro de ratos. São partículas finíssimas que podem romper a membrana celular e provocar danos no organismo (PINTO, 2009).

Matias (2012) afirma que os riscos sanitários e ambientais que os nanomateriais podem apresentar à longo prazo ainda são incertos. Ao mesmo tempo que há diversas informações disponíveis sobre este

assunto, ainda restam questões a serem esclarecidas, principalmente no que diz respeito às mudanças das propriedades dos elementos em escala nanométrica. Assim sendo, fica claro que os riscos sanitários e ambientais à longo prazo ainda não são um domínio a ser discutido no que diz respeito aos nano-resíduos e que desponta sobre a problemática do contato destes com fontes hídricas, efluentes ou afluentes.

Garcia (2011) afirma que as nanopartículas possuem um efeito melhor contra a proliferação de certos microrganismos ou aplicações melhores na indústria geral entretanto é necessário verificar mais a fundo os efeitos que elas podem causar em organismos maiores.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Por possuírem relevantes propriedades antimicrobianas (BALLOTTIN, 2014), as nanopartículas de prata (NPAg) são amplamente empregadas em produtos de higiene oral, materiais de uso doméstico, vestimentas e material cirúrgico. Sabe-se que as NPAg podem ser tóxicas. A ingestão em concentrações altas, acima de 90mg/dia em uma pessoa de 70kg (GARCIA, 2011), pode acarretar problemas hepáticos, estomacais e neurológicos (PINTO, 2009).

Com o crescente aumento populacional, intensa industrialização e o consumismo da sociedade contemporânea, houve um aumento na produção dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Aliada à falta de conhecimento, a destinação inadequada dos RSU se dá também por conta de fatores econômicos. O descarte inadequado de embalagens ou produtos contendo traços de NPAg é comum, pelo não conhecimento de um descarte correto ou limpeza pré-descarte. Desta maneira, graças ao armazenamento, ação da chuva e microrganismos, a quantidade de lixiviado gerado pode ser muito acima do normal, acarretando no carreamento desses nanoparticulados através do solo e consequentemente chegando ao lençol freático.

Assim sendo, o não tratamento, aliado à disposição inadequada dos resíduos, contribui para a degradação do meio ambiente e o prejuízo da qualidade de vida de todos os seres vivos.

Através da Tese de Doutorado “Determinação Da Taxa De Transferência De Elementos-Traço De Resíduos Sólidos Urbanos Para Lixiviado”, defendida pelo Dr. José Julio Barrios Restrepo, foi montado o piloto e foi testada a transferência de matriz sólida para matriz líquida de metais, assim como a toxicidade do lixiviado proveniente do mesmo. Posteriormente, com o objetivo de verificar a influência da nanopartículas



de prata, foram propostos um estudo de doutorado, “Influência das nanopartículas de prata nos mecanismos de biodegradação de resíduos sólidos urbanos em instalação de pilotos” da Isabela da Cruz Bonatto e este estudo de mestrado, ambos supervisionados pelo José e conduzidos pelos professores Dr. Armando Borges de Castilhos Jr. e Dr. William Gerson Matias.

Desta maneira, essa pesquisa teve como foco avaliar se as nanopartículas de prata, devido a sua notável utilização recente na indústria e ao seu potencial poder inibidor aos microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico em estações de tratamento, podem ser tóxicas para pequenos organismos. Para isso, foram montados 4 pilotos simuladores de aterro sanitário, com 25 quilogramas de resíduos, dentre a fração orgânica de resíduos sólidos padrão, denominado por Pinto (2000) como FORSUP (RESTREPO, 2013). Em 3 dos pilotos foram aplicadas diferentes concentrações de NPAg, 50, 150 e 450mg/Kg, determinadas de acordo com ensaios AME (Atividade Metanogênica Específica) feitos com base na bibliografia e 1 branco, para servir de controle.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a toxicidade do lixiviado proveniente de reatores piloto preenchidos com RSU e inoculados com diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a produção e qualidade do lixiviado;
- Avaliar a toxicidade aguda dos lixiviados com diferentes concentrações de nanopartículas de prata, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 150 mg.L<sup>-1</sup> e 450 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando a *Daphnia magna*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem por objetivo apresentar um panorama da temática envolvida neste trabalho.

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS: PRINCIPAIS DEFINIÇÕES

A grande geração de resíduos sólidos urbanos é um dos grandes problemas ambientais na atualidade. A gestão desses resíduos é foco de preocupação de pesquisadores das mais diversas áreas, além de se tornar um dos grandes desafios para as cidades ao longo das próximas décadas.

Para Hess (2002), a sociedade está cada vez mais preocupada no que diz respeito à gestão de resíduos, graças aos impactos causados pelos lançamentos indiscriminados dos mesmos, de todas as atividades desenvolvidas pelo homem. Resíduos de todos os tipos, orgânicos, inorgânicos, recicláveis, tóxicos, são descartados indiscriminadamente e podem ser facilmente encontrados na natureza, expondo a todos os riscos de contaminação e degradação do meio ambiente. As consequências e os impactos decorrentes desses fatos são significativos tanto no meio ambiente quanto na saúde pública. A correta gestão dos resíduos sólidos urbanos é uma das grandes preocupações de entidades responsáveis, principalmente pelo volume gerado. O acúmulo de lixo é um fenômeno exclusivo das sociedades humana.

De acordo com a Constituição Federal, fica a cargo dos Municípios a execução dos serviços de limpeza pública. As primeiras diretrizes acerca dos resíduos sólidos urbanos surgiram em meados dos anos 80. Apenas em 2010 foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS, que vem na forma da Lei nº 12.305 que regulamenta e institui o “conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações” desde a esfera Federal, Estadual e Municipal, até parcerias com empresas privadas, em regime de cooperação visando a gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado dos Resíduos Sólidos (CUBAS et al, 2011).

Ramos (2012) salienta que no meio natural inexistente a definição de resíduos, pois há os seres decompositores, responsáveis pela transformação das matérias descartadas. A noção de resíduo está ligada à ação humana e ao esgotamento da capacidade de depuração do ambiente.

Segundo a associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2004), NBR 10.004/2004:

Resíduos sólidos são todos os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que são resultado de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define os resíduos sólidos como sendo material ou substância descartados. Estes resultam de atividade antrópica e sua destinação final se procede nos estados sólido ou semissólido, assim como os gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água.

A ABNT (2004), NBR 10.004/2004 ainda classifica os lodos como:

Provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível ficam incluídos nesta definição.

### **2.1.1 Características e Classificação dos Resíduos Sólidos**

As características dos resíduos sólidos podem variar em vários aspectos, como por exemplo, sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos (CASTILHOS JR. et al, 2003).

Os autores ainda salientam que em relação aos aspectos biológicos, há de se depender de aspectos como os tipos de microrganismos decompositores, como fungos e bactérias, aeróbios e/ou anaeróbios, que metabolizarão os resíduos orgânicos e o desenvolvimento destes microrganismos dependerá das condições ambientais existentes. Além disso, os resíduos sólidos podem apresentar ainda microrganismos patogênicos, com os resíduos contaminados por dejetos humanos ou de animais domésticos, ou certos tipos de resíduos de serviços de saúde.

O conhecimento de características químicas é outro ponto que possibilita a seleção de processos de tratamento e técnicas de disposição final, assim como a composição gravimétrica dos resíduos, cujos componentes comumente discriminados são a matéria orgânica putrescível, metais ferrosos, metais não ferrosos, papel, papelão, plásticos, trapos, vidro, borracha, couro, madeira, entre outros, como pode

ser visto na Tabela 1 e a densidade aparente dos resíduos, ou seja, a relação entre a massa e o volume, além é claro, da sua compressibilidade e proporção de redução em volume dos resíduos sólidos. Algumas das características químicas básicas de interesse são: poder calorífico, pH, composição química (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e carbono), relação teor de carbono/nitrogênio, sólidos totais fixos, sólidos voláteis e teor de umidade (CASTILHOS JR. et al, 2003).

Tabela 1: Exemplos básicos de cada categoria de resíduos sólidos urbanos.

<b>Categoria</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Matéria orgânica putrescível</b>	Restos alimentares, flores, podas de árvores.
<b>Plástico</b>	Sacos, sacolas, embalagens de refrigerantes, água e leite, recipientes de produtos de limpeza, esponjas, isopor, utensílios de cozinha, látex, sacos de rafia.
<b>Papel e papelão</b>	Caixas, revistas, jornais, cartões, papel, pratos, cadernos, livros, pastas.
<b>Vidro</b>	Copos, garrafas de bebidas, pratos, espelho, embalagens de produtos de limpeza, embalagens de produtos de beleza, embalagens de produtos alimentícios.
<b>Metal ferroso</b>	Palha de aço, alfinetes, agulhas, embalagens de produtos alimentícios.
<b>Metal não-ferroso</b>	Latas de bebidas, restos de cobre, restos de chumbo, fiação elétrica.
<b>Madeira</b>	Caixas, tábuas, palitos de fósforos, palitos de picolé, tampas, móveis, lenha.
<b>Panos, trapos, couro e borracha</b>	Roupas, panos de limpeza, pedaços de tecido, bolsas, mochilas, sapatos, tapetes, luvas, cintos, balões.
<b>Contaminante químico</b>	Pilhas, medicamentos, lâmpadas, inseticidas, raticidas, colas em geral, cosméticos, vidro de esmaltes, embalagens de produtos químicos, latas de óleo de motor, latas com tintas, embalagens pressurizadas, canetas com carga, papel-carbono, filme fotográfico.

<b>Contaminante biológico</b>	Papel higiênico, cotonetes, algodão, curativos, gazes e panos com sangue, fraldas descartáveis, absorventes higiênicos, seringas, lâminas de barbear, cabelos, pelos, embalagens de anestésicos, luvas.
<b>Pedra, terra e cerâmica</b>	Vasos de flores, pratos, restos de construção, terra, tijolos, cascalho, pedras decorativas.
<b>Diversos</b>	Velas de cera, restos de sabão e sabonete, carvão, giz, pontas de cigarro, rolhas, cartão de crédito, lápis de cera, embalagens longa-vida, embalagens metalizadas, sacos de aspirador de pó, lixas e outros materiais de difícil identificação.

Fonte: CASTILHOS JR. et al, (2003).

Para os autores, além de todos esses aspectos qualitativos, é imprescindível determinar o quantitativo, ou seja, a quantidade de resíduos produzidos por dia (ton/dia, m<sup>3</sup>/dia) e a produção per capita (ton/hab.dia).

De acordo com a ABNT, a classificação dos resíduos abrange a identificação do processo e/ou atividade que lhes deu origem e dos seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Segundo a NBR 10.004/2004 – Resíduos Sólidos – são classificados de acordo com a sua periculosidade para o meio ambiente e para a saúde pública, a fim de que possam ser manuseados de forma correta. Para os efeitos dessa Norma, os resíduos são classificados em:

- a) Resíduos classe I - Perigosos;
- b) Resíduos classe II – Não perigosos;
  - Resíduos classe II A – Não inertes.
  - Resíduos classe II B – Inertes.

Os resíduos enquadrados na classe I apresentam periculosidade, podendo ter uma das seguintes características: Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

Os resíduos classificados como não inertes não se enquadram na classe de resíduos perigosos ou inertes e podem ter características como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade. Já os resíduos inertes são aqueles que não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Para Schio (2001) há uma gama de produtos químicos de uso doméstico potencialmente perigosos e isso torna-se preocupante, já que não é todo consumidor que descarta tais produtos conforme a orientação descrita no rótulo, podendo assim, contaminar o solo, a água, a atmosfera e causar sérios danos a diversas formas de vida, principalmente o homem.

### **2.1.2 Degradação dos RSU**

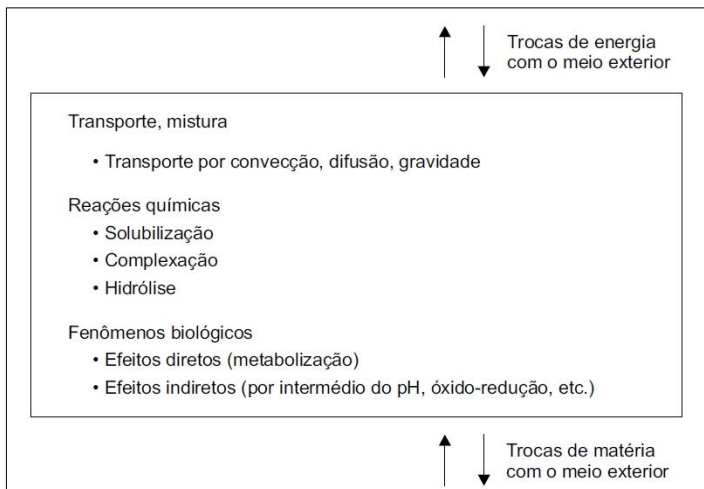
Como os resíduos sólidos são resultado de uma complexa mistura de compostos, com ampla variedade química, eles sofrem evoluções complexas, compostas de mecanismos físicos, químicos e biológicos (CASTILHOS et al, 2003; RESTREPO, 2013).

O processo de degradação dos RSU é um fenômeno formado pela sobreposição de mecanismos biológicos e físico-químicos, catalisado pela umidade presente nos resíduos e pela água de precipitação no aterro sanitário, ocorrendo em presença (aerobiose) ou ausência (anaerobiose) de oxigênio e os microrganismos envolvidos utilizam os substratos orgânicos como fonte energética, sendo estes heterótrofos.

### **2.1.3 Processos físico-químicos de degradação dos RSU**

Para Restrepo (2013), o processo de degradação físico-química dos elementos minerais contidos nos RSU possui fatores determinantes em relação à solubilização dos compostos químicos. Isso pode ser visto esquematizado na Figura 1.

Figura 1 - Fenômenos físicos e químicos da dissolução dos minerais.



Fonte: CASTILHOS JR. et al., (2003).

A dissolução destes compostos minerais presentes nos RSU é comparável a uma equação de estequiometria (RESTREPO, 2013).



O autor ainda afirma que a velocidade de dissolução será aquela de uma reação química de dissolução ou de liberação dos produtos a partir da interface de reação sólido-líquido até a solução. Os dois tipos de cinética de dissolução são: a controlada pela reação química, que pode ser definida como a velocidade de mudança de concentração de um composto químico determinado na solução em contato com o sólido; e a cinética controlada por fenômenos de transporte, no qual a uma temperatura constante, a dissolução ocorre e duas modalidades, sendo elas a dissolução e a difusão das espécies químicas da interface para a solução. Os principais fatores de influência sob a cinética de dissolução são a característica do sólido e a composição da solução.

### 2.1.3.1 Processos biológicos de degradação dos RSU

Além das transformações físico-químicas citadas anteriormente, há também os processos biológicos, que ocorrem em aerobiose ou anaerobiose.

Restrepo (2013) salienta que as comunidades microbianas presentes na degradação dos RSU incluem bactérias hidrolíticas e fermentativas, as acidogênicas, as acetogênicas e as *Archeas* metanogênicas, além de bactérias redutoras de sulfato e protozoários. Na

Tabela 2 podemos ver resumidamente os principais efeitos da atividade microbiológica nos RSU de um aterro sanitário.

Tabela 2: Efeitos da atividade microbiológica nos RSU.

<b>Tipos de Efeitos</b>	<b>Natureza dos Efeitos</b>
<b>Efeitos diretos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Geração de produtos solúveis:               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Minerais</li> <li>○ Orgânicos</li> </ul> </li> <li>▪ Geração de produtos gasosos</li> <li>▪ Produção de biomassa em excesso</li> </ul>
<b>Efeitos indiretos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Efeitos sobre as condições do meio:               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ pH</li> <li>○ óxido-redução</li> <li>○ temperatura e influência destas condições sobre:                   <ul style="list-style-type: none"> <li>solubilização da matéria</li> <li>precipitação de espécies</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>▪ Reações químicas e físico-químicas dos produtos com o resíduo ou seus produtos</li> </ul>

Fonte: CASTILHOS JR et al, (2003)

### 2.1.3.1.1 Degradação aeróbia

Neste tipo de degradação, como o próprio sufixo do nome já aponta, ocorre na presença de oxigênio molecular, sendo uma fase de curta duração, aproximadamente um mês e que ocorre logo após a cobertura dos resíduos, quando ainda há a presença de oxigênio no interior da massa de RSU. Os principais microrganismos que atuam nessa fase são os fotossintetizadores, os fungos e as leveduras e a decomposição da fração orgânica nessa fase, gera gás carbônico, água e sais minerais (BIDONE e POVINELLI, 1999; CASTILHOS *et al*, 2003). Essa fase é curta, graças a alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (RESTREPO, 2013).

Logo em seguida à cobertura dos resíduos em um aterro, os microrganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica dão início à primeira das fases de decomposição dos RSU. Inicialmente a matéria orgânicopolimérica é submetida a ação de enzimas específicas



secretadas por microrganismos hidrolíticos. Assim, é liberada uma certa quantidade de energia, tanto para a síntese de novas células, quanto para a multiplicação dos microrganismos, liberando uma série de metabólitos intermediários no meio. Nas Tabelas 3 e 4, podemos observar os produtos intermediários e finais deste processo de degradação e os efeitos advindos dos mesmos (CASTILHOS JR. et al, 2003).

Tabela 3: Produtos intermediários do processo de degradação aeróbia dos RSU

Natureza da matéria degradada	Principais classes de produtos intermediários
Proteínas	Polipeptídeos, ácidos aminados
Graxas	Ácidos graxos
Hidratos de carbono	Polissacarídeos, açúcares, aldeídos
Hidrocarbonetos	Ácidos graxos, aldeídos

Fonte: CASTILHOS JR. *et al.*, (2003)

Os autores apontam que a poluição dos lixiviados, ação complexante de produtos sobre os metais e estimulação da atividade biológica são os principais efeitos dos metabólitos intermediários. Já a influência do CO<sub>2</sub>, dos carbonatos e dos bicarbonatos sobre o pH do meio aquoso, capacidade tampão ácido-base em função do pH, insolubilização dos íons metálicos sob forma de hidróxidos, fosfatos, carbonatos de baixa solubilidade e liberação de nitratos e fosfatos para as águas são os principais efeitos dos metabólitos finais.

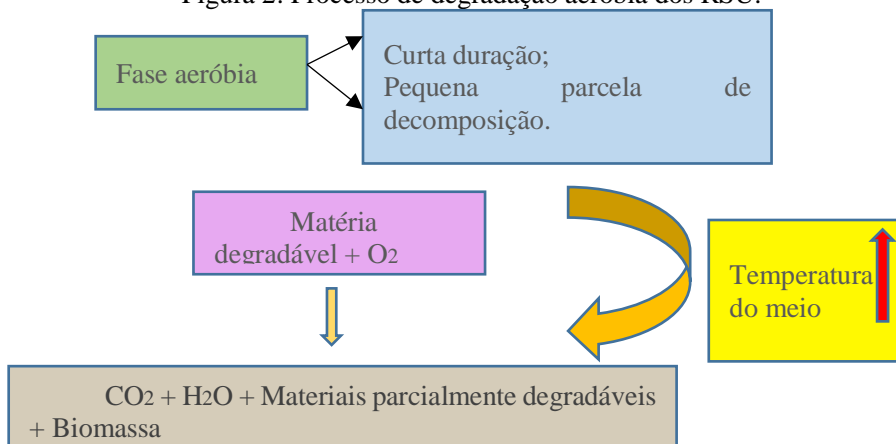
Tabela 4: Produtos finais do processo de degradação dos RSU.

Elementos constituintes da matéria orgânica	Produtos finais da biodegradação aeróbia
H	Água
C	Gás carbônico, bicarbonatos e carbonatos
N	Nitratos
P	Fosfatos
S	Sulfatos
Metais	Seus hidróxidos ou carbonatos.

Fonte: CASTILHOS JR. *et al.*, (2003)

Na Figura 2 é possível entender como acontece o processo de degradação aeróbia dos RSU.

Figura 2: Processo de degradação aeróbica dos RSU.

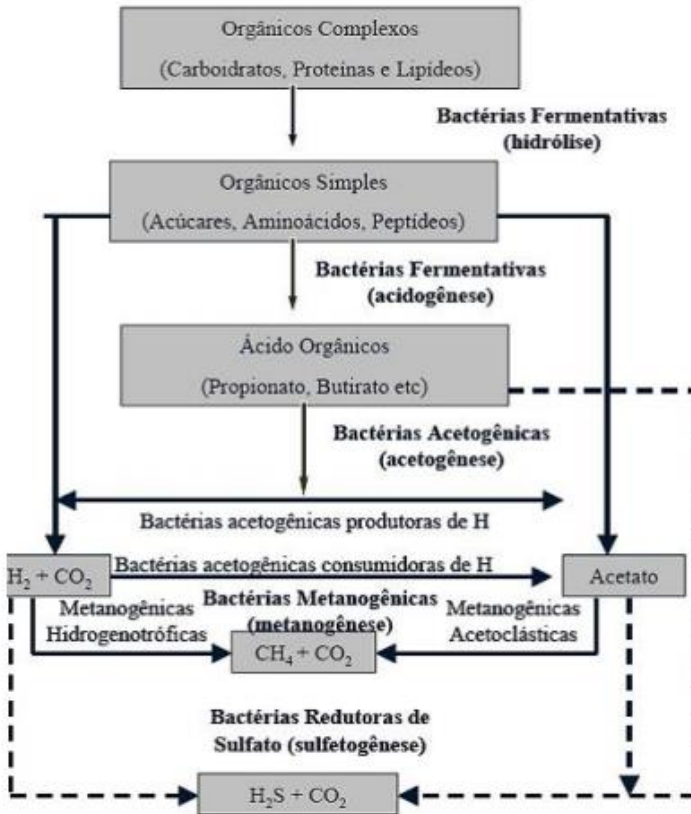


Fonte: MONTEIRO, (2003).

### 2.1.3.1.2 Degradação anaeróbica

Nesta fase, as bactérias desenvolvem-se na ausência de oxigênio. Os principais gases gerados neste processo de decomposição anaeróbica dos componentes dos resíduos sólidos são o dióxido de carbono e o metano (CASTILHOS *et al.*, 2003). No processo anaeróbico os principais microrganismos atuantes são as bactérias fermentativas, as acetogênicas e as metanogênicas, sendo que este processo se dá em quatro fases: a hidrólise onde há a solubilização da matéria, ou seja, a quebra dos polímeros, transformando-os em compostos menores; A acidogênese, quando ocorre a transformação dos lipídios, proteínas e carboidratos em ácidos graxos de cadeia curta; A acetogênese, responsável pela produção de hidrogênio através da oxidação dos produtos gerados na acidogênese; E a metanogênese, responsável pela transformação dos produtos intermediários principalmente em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (CASTILHOS JR, *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2013). Na figura 3 é possível ver de maneira simplificada o processo de degradação anaeróbica.

Figura 3: Esquema do processo de decomposição anaeróbia dos RSU.



Fonte: CHERNICHARO, (1997).

### 2.1.4 Tratamento de Resíduos Sólidos: Compostagem, Biodigestão, Incineração

Dentre os temas relacionados à conservação do meio ambiente, os resíduos sólidos ocupam um lugar de destaque, pois também está relacionada com a saúde pública e com a melhoria da qualidade de vida. Assim sendo, o tratamento e o destino final adequado dos resíduos gerados pelas atividades antrópicas têm sido uma das preocupações mais importantes da atualidade graças às quantidades cada vez maiores

produzidas, em decorrência da utilização em larga escala dos recursos naturais, do elevado consumo e da grande concentração populacional nas cidades. O crescimento da população urbana, associado ao modelo de produção e de consumo não sustentáveis, causa um grande aumento na produção de RSU em todo o país. Porém, a forma como são dispostos estes resíduos é motivo de preocupação, principalmente quando se fala de sustentabilidade ambiental (ANCÂNTARA et al, 2011).

Os problemas ambientais começaram a se intensificar a partir da Revolução Industrial. A produção em alta escala começou a induzir a sociedade a consumir cada vez mais produtos e por consequência, gerar mais resíduos. Esse fato, aliado ao grande crescimento da população e das cidades, contribuiu de forma direta, para os problemas ambientais.

Para Alcântara et al., (2011), a disposição inadequada dos RSU provoca problemas sanitários, ambientais e sociais. Há famílias que garantem seu sustento do “lixo”, coletando materiais em condições sem qualquer salubridade, para poderem vender para empresas de reciclagem e muitas apanham até restos de comida para se alimentarem. Gonçalves (2003), explica que a palavra lixo está associada ao que não presta, mas que é nesse “lixo” que há cerca de 40% de materiais recicláveis. Há valores que podem ser resgatados pelo não desperdício e separação na fonte, além de valores imateriais, como a relação das pessoas com o desperdício e a crença de que os recursos naturais são inesgotáveis (RAMOS, 2012).

Dias e Santiago (2012) salientam que uma política de gestão de resíduos só pode ser considerada eficaz quando os resíduos forem geridos de forma consistente, porque a gestão integrada dos RSU (GIRSU) é complexa. Ela deve contemplar o ciclo de vida do produto, ou seja, a minimização do uso dos recursos da natureza e a não geração dos resíduos. Isso pode ser atingido combatendo-se o desperdício, o incentivo à minimização e também através da coleta seletiva. A complexidade da GIRSU exige o envolvimento das diversas secretarias municipais, como a de Meio Ambiente, de Educação, de Assistência Social, entre outras e necessita de uma constante fiscalização dos serviços prestados e é dependente da disponibilidade de recursos financeiros.

Quando o assunto reciclagem/coleta seletiva é colocado em foco, logo se pensa no plástico, no papel e no metal, mas há também o orgânico que não é muito mencionado. Há um desperdício muito grande de alimentos no Brasil e esse material orgânico pode ser um problema se não for enfrentado da maneira correta. Cerca de 46% de todo RSU no Brasil é composto de resíduos orgânicos (RAMOS, 2012). Apesar da matéria orgânica se decompor rapidamente, ela produz em seu processo de

decomposição o gás metano ( $\text{CH}_4$ ), que é um dos gases que intensificam o efeito estufa, agravando o aquecimento global. Além disso, enquanto esse resíduo orgânico está mal descartado, ele gera também o lixiviado, que pode se infiltrar no solo, podendo alcançar o lençol freático e poluir as águas. Algumas das formas de aproveitar esse material orgânico é através da compostagem ou biodigestão.

A compostagem é um processo em que microrganismos como fungos e bactérias são responsáveis pela degradação da matéria orgânica. É definida como um método de decomposição controlada, exotérmica e bio-oxidativa de materiais de origem orgânica, com produção de dióxido de carbono, água, minerais e uma matéria orgânica estabilizada (BARREIRA *et al.*, 2006).

Para Pereira Neto (1987) a compostagem é um processo aeróbico, biológico e controlado, onde a fração biodegradável é convertida através da ação desses microrganismos já existentes ou inoculados, em um produto estável que pode ser usado como fertilizante. Ela é efetuada em duas fases: a primeira, quando acontecem reações bioquímicas mais intensas, termofílicas; a segunda, quando ocorre o processo de humificação.

Uma grande vantagem da compostagem é não demandar mão de obra qualificada, pode ser desenvolvida em sistemas simplificados e de baixo custo, além de fornecer biofertilizante. Segundo Pereira Neto (1998), a compostagem é um dos sistemas privilegiados em um modelo de gestão de resíduos sólidos no Brasil.

O processo de compostagem demanda tempo, podendo levar de 45 a 180 dias e exige um grande pátio para a etapa de cura. Porém, para utilização dessa técnica, uma grande fração de matéria orgânica é necessária e para isso, um trabalho de coleta seletiva é imprescindível (PINTO, 2006).

Os materiais usados na compostagem são divididos em dois tipos, os ricos em carbono e os ricos em nitrogênio. Cascas de árvore, podas de jardins, folhas e galhos de árvores, palhas e papel são ricos em carbono. Vegetais frescos e verdes são mais ricos em nitrogênio do que secos e acastanhados, devido a maior quantidade de clorofila. Estrume animal, urina, solo e restos vegetais hortícolas também são ricos em nitrogênio (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Outra alternativa para o tratamento de resíduos é a biodigestão, que consiste no uso de um ambiente criado artificialmente, sendo favorável ao desenvolvimento de bactérias anaeróbias. O biodigestor é utilizado para a produção de gás natural, rico em metano ( $\text{CH}_4$ ), através de um processo anaeróbico onde a matéria orgânica é decomposta por bactérias

metanogênicas. É composto de uma câmara fechada, onde a biomassa é fermentada anaerobicamente, ou seja, sem presença de ar (BEZERRA *et al.*, 2014).

A biodigestão anaeróbia é uma alternativa para o tratamento de resíduos, que além de reduzir o potencial poluidor e de riscos sanitários dos dejetos ao mínimo, gera biogás, utilizado como fonte de energia alternativa, remove até 80% da carga orgânica dos dejetos, diminui os odores e elimina microrganismos causadores de doenças, permitindo a reciclagem do efluente, podendo ser utilizado como biofertilizante (AMARAL *et al.*, 2004).

Existem alguns tipos de biodigestores, mas em geral, são todos compostos de duas partes: O tanque para abrigar a biomassa e permitir sua digestão e o gasômetro, para armazenar o gás gerado. Há também o tipo batelada, que possui apenas um tanque anaeróbico. O biodigestor pode ser classificado como contínuo ou batelada, em relação ao abastecimento de biomassa. No contínuo, o abastecimento de biomassa flui continuamente, com descarga proporcional à entrada de biomassa. O de batelada é mais indicado quando da utilização de materiais orgânicos de decomposição lenta e com longo período de produção (PALHARES, 2008).

Uma outra forma de tratamento de resíduos sólidos é a incineração, que utiliza a decomposição térmica, visando diminuir o volume do resíduo, torná-lo menos tóxico ou atóxico, ou mesmo eliminá-lo (PINTO, 2006). Esse tipo de processo é mais recomendado no tratamento de resíduos hospitalares, produtos farmacêuticos, pesticidas, solventes, dentre outros (SCHIO, 2001).

Schio (2001) destaca que a incineração é um processo cuja finalidade é destruir uma variedade de resíduos: líquidos, semi-sólidos e sólidos, sendo uma prática corriqueira nos países desenvolvidos. A autora ainda salienta que incineradores de resíduos necessitam ser dotados de equipamentos de controle de emissões gasosas, de acordo com o tipo e a toxicidade dos resíduos a serem incinerados, mas Koning (1994) afirma que em alguns países, os incineradores não funcionam adequadamente, por raramente alcançarem as temperaturas ideais para completa combustão que evitem formar dioxinas e outros resíduos tóxicos durante a queima.

Para Castilhos Jr. *et al.*, (2003), a falta de capacitação técnico-administrativa, orçamentos baixos, falta de conscientização da população acerca dos problemas ambientais e de estrutura organizacional das instituições públicas envolvidas com a questão nos municípios, que acaba refletindo na inexistência ou inadequação de planos de GRSU é um

grande problema. Para reverter essa situação, uma ação possível é a busca de alternativas tecnológicas de disposição final sustentável.

O autor ainda afirma que uma alternativa de tratamento e/ou disposição final de RSU é a implantação de um aterro sustentável, que além de assegurar melhoria na saúde da comunidade, também minimiza os impactos negativos gerados pela mal disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Essa alternativa atende as condições peculiares dos municípios de pequeno porte quanto às dimensões ambiental, sócio-cultural, política, econômica e financeira, e que, simultaneamente, seja integrada às demais etapas do GIRSU.

### **2.1.5 Disposição Final: Aterro Sanitário**

O ato de aterrar os resíduos como forma de destino final é adotado há muitos milhares de anos (LIMA, 1995). O aprimoramento dessa prática fez surgir o que se conhece hoje por aterro sanitário e é uma das técnicas mais utilizadas hoje em dia, graças a sua simplicidade de execução (ALCÂNTARA e ALVES, 2011).

Aterro sanitário é considerado a técnica predominante por conta do baixo custo em relação a outros métodos, como a incineração. É uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos, sem que cause danos à saúde pública e à segurança e que minimize os impactos ambientais. Faz-se o confinamento dos resíduos sólidos de maneira que ocupem uma menor área possível, cobrindo-os com terra.

Mesmo nos países desenvolvidos, onde há políticas de gerenciamento dos RSU e que tem destaque nos 3 R's (reduzir, reutilizar e reciclar), o aterro sanitário ainda é importante alternativa, porque somente parte desses resíduos pode ser reutilizada ou reciclada e além disso, outras técnicas de tratamento, como incineração e compostagem também são geradoras de resíduos (HILGER e BARLAZ, 2002; ALCÂNTARA, 2007).

Quando é bem executado, um aterro sanitário, constitui bom destino final, sob o ponto de vista sanitário (FUNASA, 2002). Porém, se for mal projetado, pode causar poluição atmosférica, hidrológica (de águas superficiais ou de água subterrâneas) e do solo. Infelizmente, há muitos lugares onde o espaço destinado aos aterros simplesmente se transformam em lixões à céu aberto, causando tanto ou mais problemas que um aterro mal feito (PINTO, 2006).

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2015), 42,6 milhões de toneladas de



RSU, ou 58,7% dos resíduos sólidos gerados no Brasil em 2015 foram destinados a locais adequados, porém, 30 milhões de toneladas (41,3%) seguiram para lixões ou aterros controlados, distribuídos por 3.326 municípios, a maioria deles com menos de 10.000 habitantes e ainda sem condições técnicas e financeiras de solucionar esse problema.

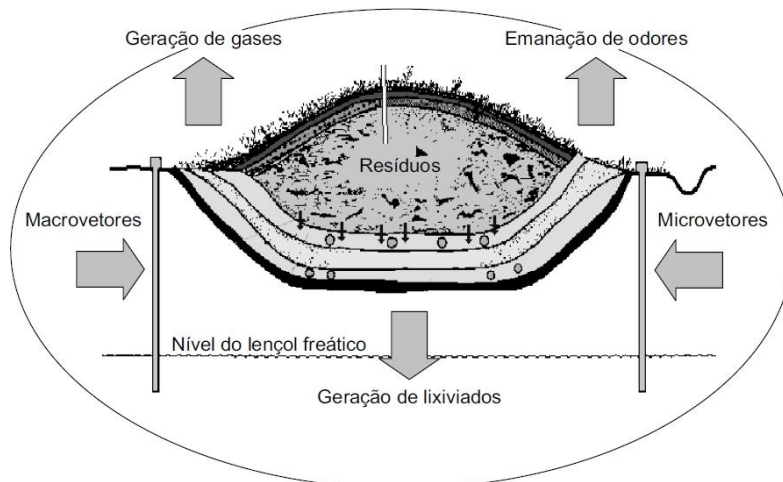
Para Boscov (1997) a segurança ambiental dos aterros de resíduos sólidos está diretamente relacionada aos sistemas de drenagem e impermeabilização.

Esses sistemas são essenciais na proteção do meio ambiente, atuando como sistemas de cobertura (*cover liners*), sendo responsáveis pela restrição de águas pluviais interior adentro do aterro e como sistemas de impermeabilização da base (*bottom liners*), sendo estes responsáveis pela redução do fluxo e atenuação dos efeitos químicos do lixiviado no lençol freático. Em ambos sistemas, deve-se apresentar baixa condutividade elétrica, durabilidade e alta resistência mecânica a quaisquer intempéries (COSTA, 2015).

A autora ainda salienta que solos argilosos, de alta plasticidade e que apresentem características de retração e inchamento são utilizados para conseguir baixa condutividade hidráulica, pois dependem das condições de umidade e temperatura do ambiente. Afora que durante as estações de chuva escassa o ressecamento das camadas de solo pode ocasionar o surgimento de fissuras, criando caminhos para o transporte de fluidos, aumentando a condutividade hidráulica e perdendo sua função de impermeabilidade. Uma forma de minimizar o fissuramento é o uso de areia com bentonita, para ter maior trabalhabilidade e reduzir a condutividade hidráulica das camadas.

No aterro sanitário bem estruturado, as condições de armazenamento e a ação da chuva e microrganismos ativam os processos biológicos, físicos e químicos de transformação, dissolvendo os elementos naturais. A água desprende partículas e a bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas é responsável pela degradação dos resíduos, formando biogás e lixiviados (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003). Na Figura 4, podemos visualizar os principais impactos ao meio ambiente, em decorrência da disposição de RSU no solo.

Figura 4: Principais impactos ambientais resultantes da disposição de resíduos em aterro sanitário.

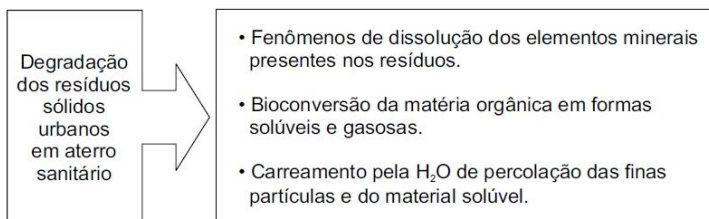


Fonte: CASTILHOS JR. et al, (2003)

De acordo com Pinto (2006), a quantidade de resíduos orgânicos nos RSU brasileiros, é aproximadamente 60%, sendo que em comunidades de baixa renda a produção de matéria orgânica é maior, enquanto em comunidades de maior poder aquisitivo a produção é menor. Um dos principais problemas relacionados aos resíduos sólidos urbanos é o lixiviado.

Como já abordado anteriormente, o processo de degradação dos RSU ocorre por ações biológicas e físico-químicas em adição a água presente nos resíduos e de ocorrência pluvial. Na Figura 5, temos o esquema que resume como ocorrem esses fenômenos.

Figura 5: Esquema geral do processo de degradação dos RSU



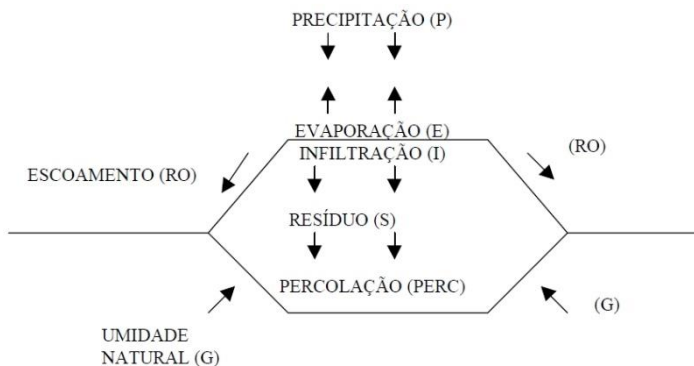
Fonte: CASTILHOS JR. et al, (2003).

## 2.1.6 Lixiviado

O lixiviado pode ser definido como um líquido escuro, turvo e fétido, advindo da degradação química e microbiológica dos resíduos sólidos, também conhecido como chorume (PINTO, 2006). De acordo com Castilhos Jr. *et al* (2003), o lixiviado possui alta carga de poluentes e sua composição varia de muito, mas é basicamente composto pela umidade natural dos resíduos, a água que sobra no processo de decomposição e o líquido proveniente de materiais orgânicos expelidos por bactérias em forma de enzimas.

Basicamente, a produção do lixiviado é derivada das águas de precipitação, pois a mesma ao percolar pelos resíduos, a água dissolve componentes orgânicos, inorgânicos e produtos em decomposição, formando esse líquido altamente poluente e de composição complexa (SISINNO, 2002). Segato (2000) atenta ao fato de que as águas de origem pluvial, bem como de nascentes acabam percolando através dos RSU e carregam esse lixiviado e matéria orgânica, originando o líquido percolado. Na Figura 6, temos um esquema generalizado da formação do percolado.

Figura 6: Balanço hídrico da formação do percolado.



Fonte: FARQUHAR (1988) *apud* SEGATO (2000)

Vários são os fatores que podem alterar a composição, concentração e quantidade do lixiviado, como a população geradora dos resíduos, topografia, geologia do local de tratamento, destino final dos resíduos, formas de coleta, pluviosidade, variações climáticas e condições

operacionais (PINTO, 2006). Na Tabela 5, encontram-se os valores da composição do lixiviado para diferentes idades de um aterro sanitário.

Tabela 5 - Composição do lixiviado com diferentes idades.

Parâmetro (mg/L)	Idade do Aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
DBO	7.500 – 28.000	4.000	80
DQO	10.000 – 40.000	8.000	400
pH	5.2 – 6.4	6.3	-
SDT	10.000 – 14.000	6.794	1.200
SST	100 - 700	-	-
Condutividade	600 – 9.000	-	-
Alcalinidade (CaCO <sub>3</sub> )	800 – 4.000	5.810	2.250
Dureza	3.500 – 5.000	2.200	540
Fósforo total	25 - 35	12	8
Ortofosfato	23 - 33	-	-
Nitrogênio amoniaco	56 - 482	-	-
Nitrato	0,2 – 0,8	0,5	1,6
Cálcio	900 – 1.700	308	109
Cloro	600 - 800	1.330	70
Sódio	450 - 500	810	34
Potássio	295 – 310	610	39
Sulfato	400 - 650	2	2
Manganês	75 - 125	0,06	0,06
Magnésio	160 - 250	450	90
Ferro	210 - 325	6,3	0,6
Zinco	10 - 30	0,4	0,1
Cobre	-	<0,5	<0,5
Cádmio	-	<0,05	<0,05
Chumbo	-	0,5	1,0

Fonte: IPT (2000).

Castilhos Jr. *et al.* (2003) apontam que a relação entre a velocidade de degradação dos RSU, a qualidade do lixiviado, a produção de biogás e os cuidados ambientais da área de disposição estão diretamente relacionadas ao entendimento das reações e das correlações microbianas em aterros sustentáveis, onde acabam ocorrendo a degradação de variados compostos, inclusive de xenobióticos. Na Tabela 6 encontramos alguns

desses xenobióticos encontrados nos RSU, muitos originados de colas, removedores de tintas e até baterias.

Tabela 6: Compostos orgânicos xenobióticos mais frequentemente observados em lixiviados de aterros.

<b>Compostos</b>	<b>Variação (mg/L)</b>
<b><i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i></b>	
Benzeno	1 – 1.630
Tolueno	1 – 12.300
Xileno	4 – 3.500
Etilbenzeno	1 – 1.280
Trimetilbenzeno	4 – 250
Naftaleno	0,1 – 260
<b><i>Hidrocarbonetos Halogenados</i></b>	
Clorobenzeno	0,1 – 110
1,2-Diclorobenzeno	0,1 – 32
1,4-Diclorobenzeno	0,1 – 16
1,1,1-Tricloroetano	0,1 – 3.810
Tricloroetileno	0,7 – 750
Tetracloroetileno	0,1 – 250
Cloreto de metileno	1,0 – 6,4
Clorofórmio	1,0 – 7,0
<b><i>Fenóis</i></b>	
Fenol	1 – 1.200
Cresol	1 – 2.100
<b><i>Pesticidas</i></b>	
Mecoprop (ácido 2-(metil-4-clorofenoxi) propiônico)	2,0 – 90
<b><i>Outros</i></b>	
Acetona	6 – 4.400
Dietilftalato	10 – 660
Di-n-butilftalato	5,0 – 15
Tetrahidrofurano	9 – 430
Tri-n-butilfosfato	1,2 - 360

Fonte: CHRISTENSEN *et al.*, (2001) *apud* CASTILHOS JR. *et al.*, (2003)

O autor afirma que para a verificação da influência dos lixiviados no meio é fundamental o entendimento do processo hidrológico. Dentro desse processo, destacamos:

- As precipitações: toda água que provém do meio atmosférico e atinge a superfície terrestre;
  - Evaporação: taxa de transferência para a atmosfera, da fase líquida para a fase de gasosa da água contida em um determinado reservatório;
  - Escoamento superficial: deslocamento da água na superfície da Terra;
  - Infiltração: penetração da água em camadas de solo, impulsionadas pela gravidade;
  - Evapotranspiração: soma total de água de superfície que retorna à atmosfera (evaporação + transpiração).

Para ser feita uma estimativa do volume produzido de lixiviado é necessário usar como base o balanço hidrológico e os métodos mais utilizados para tal são o método de balanço hídrico e o método suíço (CASTILHOS JR. *et al.*, 2003).

Método do balanço hídrico:

A equação 1 é tida como uma das mais completas para se determinar o balanço hídrico

$$(1) \quad L = W_p + W_{sr} + W_{ir} + W_d + W_{gw} - R - E - \Delta S_s - \Delta S_r.$$

Onde, L – volume de lixiviado;

$W_p$  – entrada em decorrência da precipitação;

$W_{sr}$  – entrada de água pluvial ou de fora da área do aterro;

$W_{ir}$  – entrada de irrigação ou recirculação;

$W_d$  – contribuição de água em decorrência da composição dos resíduos;

$W_{gw}$  – infiltração pela base;

R – escoamento superficial;

E – evapotranspiração;

$\Delta S_s$  – variação da umidade armazenada no solo de cobertura;

$\Delta S_r$  – variação da umidade armazenada nos resíduos sólidos.

Método suíço:

Este método estima o volume de lixiviado de acordo com a equação 2:

$$Q = \frac{1}{t} \cdot P \cdot A \cdot K \quad (2)$$

Onde, Q – vazão média de lixiviado (L/s);

P – precipitação média anual (mm);

A – área do aterro (m<sup>2</sup>);  
t – número de segundos em um ano (s);  
K – coeficiente que depende do grau de compactação dos resíduos (valores tabelados).

A biodegradabilidade do lixiviado é influenciada não apenas com o tipo de resíduo sólido depositado, mas também com o tempo e pode ser determinada pela relação DBO<sub>5</sub>/DQO. Relações entre 0,4 e 0,6 são representativas da melhor biodegradabilidade e indica a possibilidade de tratar biologicamente este líquido (PINTO, 2006).

Ainda para o autor, valores entre 0,05 e 0,2 são comuns em aterros antigos, e representam baixa biodegradabilidade. Os problemas relacionados com o tratamento biológico do lixiviado são decorrentes das características físico-químicas, elevadas cargas biológicas, altas concentrações de metais alcalinos e pesados, compostos nitrogenados e deficiências nutricionais.

Robinson e Maris (1979) *apud* IPT (2000) e Pinto (2006) afirmam que para a escolha do tipo de tratamento do lixiviado e do nível de eficiência desejados, deve-se levar em consideração alguns fatores como:

- Características do lixiviado: determinação das concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos e sua evolução ao longo do tempo;
- Presença de substâncias perigosas: determinação das concentrações de compostos químicos tóxicos e metais pesados;
- Alternativas de disposição do efluente tratado de maneira associada à legislação vigente: corpos d'água superficiais, redes coletoras de esgoto, tratamento no solo e recirculação para o aterro sanitário;
- Estudos de tratabilidade: levantamento de parâmetros para projeto e operação do aterro visando a escolha da tecnologia mais adequada;
- Avaliação das alternativas tecnológicas disponíveis;
- Necessidades operacionais: determinações analíticas, treinamento de técnicos;
- Custos de implantação e operação.

### **2.1.7 Pilotos Simuladores de Aterros Sanitários**

Segundo Aboukhaled et al., (1982) os pilotos simuladores de aterro sanitário ou lisímetros, vêm sendo utilizados há cerca de 300 anos e continuam sendo considerados a principal ferramenta para estudos de evapotranspiração e do balanço hídrico.

Os lisímetros são equipamentos contendo um volume de solo representativo e que permite conhecer com detalhes alguns termos do balanço hídrico do volume amostrado (PEREIRA et al., 1997). Para Allen et al., (1991) os lisímetros de pesagem são os mais precisos, já que a determinação da evapotranspiração é feita através da massa de um volume de solo vegetado e confinado por paredes impermeáveis durante um intervalo de tempo. Os lisímetros de drenagem ou volumétricos são mais baratos e funcionam adequadamente apenas em períodos de 7 a 10 dias de observação e devem ser conduzidas irrigações periódicas para manter a variação do armazenamento nula e provocar alguma drenagem.

Feltrin et al., (2009) orienta à uma atenção especial que deve ser dada à lixiviação de nutrientes causada pela percolação, o que pode resultar em crescimento desigual da vegetação dentro e fora do lisímetro. Eles possuem em média dimensões de 2 m de altura e 200 mm de diâmetro e janelas de acrílico para visualização interna. A parte superior do piloto é fechada com uma tampa de PVC e nesta tampa acopla-se um sistema de simulação de chuva e saída de gases para um sistema de tratamento. Na parte inferior, uma camada suporte de seixos para facilitar a percolação do lixiviado e evitar a colmatação.

A estrutura é fechada com uma tampa de PVC, onde existe instalada uma torneira para a coleta do lixiviado. Cada lisímetro possui uma cobertura removível com propósito de proteger o experimento da interferência de chuvas.

## 2.2 NANOTECNOLOGIA

Nos últimos anos o prefixo “nano” tem aparecido cada vez mais. À aparição desta “nova” ciência especulou-se uma radical mudança em quase todos os campos da ciência, engenharia, medicina e tantas outras áreas, com implicações éticas, econômicas, nas relações internacionais e também no dia-a-dia (RATNER e RATNER, 2003; MATIAS, 2012).

Em 1959, o pesquisador Richard P. Feynman deu uma palestra no encontro anual da *American Physical Society* no Instituto de Tecnologia da Califórnia, conhecida como “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”. Feynman expôs uma visão tecnológica de miniaturização e falou sobre as dificuldades de se manipular e controlar objetos de escala tão pequena. Abusando das leis físicas, Feynman visualizou uma tecnologia capaz de construir nano-objetos, molécula por molécula. Nos anos 80, várias invenções e descobertas na fabricação de nano-objetos confirmaram que a visão de Feynman fazia sentido.



A nanotecnologia é um negócio que movimentou bilhões de dólares e que cada vez mais atrai mais investimentos, graças ao seu potencial aplicativo nos mais variados setores e ao impacto positivo que seus resultados oferecem no desenvolvimento econômico e tecnológico. Assim sendo, há uma infinidade de áreas onde a nanotecnologia pode contribuir significativamente (BUSHAN, 2004).

Nanotecnologia é a tecnologia capaz de manipular átomos e moléculas individualmente, para então produzir materiais nanoestruturados com aplicações no mundo real (MILLER, 2005). Essa tecnologia envolve a produção e a aplicação em sistemas biológicos, químicos e físicos, em escalas que variam de um átomo individual a moléculas de cerca de 100 nanômetros. Um nanômetro equivale a  $1 \times 10^{-9}$  metros ou um milionésimo de milímetro. É uma unidade de comprimento comumente usada para medição de comprimentos de onda de luz visível (400 nm a 700 nm) e radiações ultravioleta/infra-vermelha/gama (BASTOS, 2006). Para se ter ideia do tamanho, um vírus possui tamanho médio de 100nm. Abaixo de 50nm, a matéria não segue mais as leis da física clássica e sim, as da física quântica e sendo assim, suas propriedades podem mudar espantosamente (GOUGET e CARRIÈRE, 2007).

### **2.2.1 Aplicações da Nanotecnologia**

A ciência e a tecnologia vêm avançando na fabricação de nano dispositivos e sistemas com aplicação em várias áreas da indústria, comércio e medicina. Dois exemplos na área industrial são os acelerômetros, aparelhos utilizados na linha de montagem de alta tecnologia como sensores e microdispositivos espelhados digitais, que são micro espelhos utilizados na projeção de imagens, podendo projetar até 35 trilhões de cores (BUSHAN, 2004).

A nanomedicina é outra área importante onde estão sendo feitos avanços impressionantes. Já existem projetos de nano-robôs que poderiam operar individualmente cada célula, havendo a possibilidade de destruir células cancerígenas. Já há também o desenvolvimento de moléculas fluorescentes que apresentam brilho quando são expostas a adversidades como ataques cardíacos, derrames e infecções, constituindo uma forma segura de diagnóstico celular (BASTOS, 2006).

Deve-se ressaltar na área biológica o uso de nanodispositivos para o sequenciamento de moléculas de DNA e da multiplicação celular usando nanotubos de carbono, para reparação da espinha cervical, assim

como para o crescimento de órgãos e crescimento de tecidos artificiais. No mundo todo, há empresas e governos que estão pesquisando como produzir tubos de carbono tão finos, que sejam capazes de dar passagem à átomos, um por um. Esses nanotubos poderiam ter diversas aplicações, como na indústria têxtil e reforçar circuitos de silício, produzindo significativos avanços na microeletrônica.

Inúmeros caminhos a se seguirem nas pesquisas são possíveis e a necessidade da comercialização de alguns destes produtos criados é que irá orientar o rumo. Porém, muito ainda deve-se conhecer sobre os nanoestruturados. Com os avanços, virão novas propriedades descobertas, que levantarão questões acerca de identificação, avaliação e seus riscos no uso e eliminação. Assim como serão certamente levantados problemas éticos, de poder público, legislativos e de responsabilidade civil irão emergir (RATNER e RATNER, 2003).

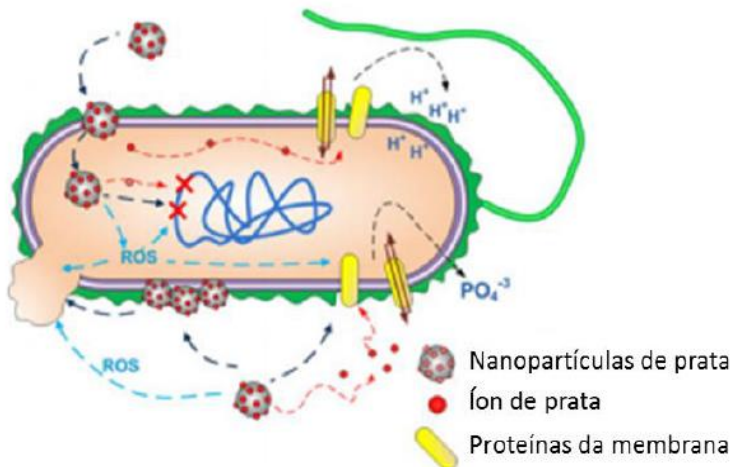
### **2.2.2 Nanopartículas de prata (NPAg)**

As nanopartículas são amplamente utilizadas em várias áreas das ciências biológicas, biomédicas, bioquímicas, químicas e farmacêuticas com grande eficácia. As NPAg são as mais utilizadas dentre as nanopartículas e são destinadas principalmente aos produtos que entram em contato com o corpo humano (PINTO, 2009). Graças a suas relevantes propriedades antimicrobianas, as nanopartículas de prata destacam-se principalmente devido sua aplicação em preparações de produtos de uso oral, domésticos, vestimentas e materiais cirúrgicos (BALLOTTIN, 2014).

O uso de nanopartículas de prata (NPAg), igualmente denominadas de prata coloidal (NETO, RIBEIRO e ZUCOLOTTO, 2010), são o tipo de nanopartículas principais em serviço atualmente, sendo utilizadas em quantidades crescentes na indústria como agente antimicrobiano (CUMBERLAND e LEAD, 2009; GUZMÁN *et al.*, 2009). As nanopartículas, bem como os íons de prata, possuem esse efeito graças à interação com proteínas compostas de enxofre nas células, que podem causar inativação da proteína bacteriana, assim como com os compostos contendo fósforo, como o DNA, e em virtude de sua grande área superficial que proporciona melhor área de contato com as bactérias (FENG *et al.*, 2000; MORONES *et al.*, 2005; SONG *et al.*, 2006). Outra maneira de morte celular é quando ocorre a ligação das NPAg sob a superfície da membrana, que vai interferir na permeabilidade e na respiração celular (MATSUMURA *et al.*, 2003; MORONES *et al.*, 2005;

MATIAS, 2012). Elas também podem ser propostas como alternativa para reduzir a adesão bacteriana e prevenir a formação de biofilmes nos quais os microrganismos se tornam sésseis e a matriz forma uma barreira protetora contra os agentes antimicrobianos (PEREIRA et al., 2013). Na Figura 7, podemos ter uma ideia da ação das NPAg numa bactéria.

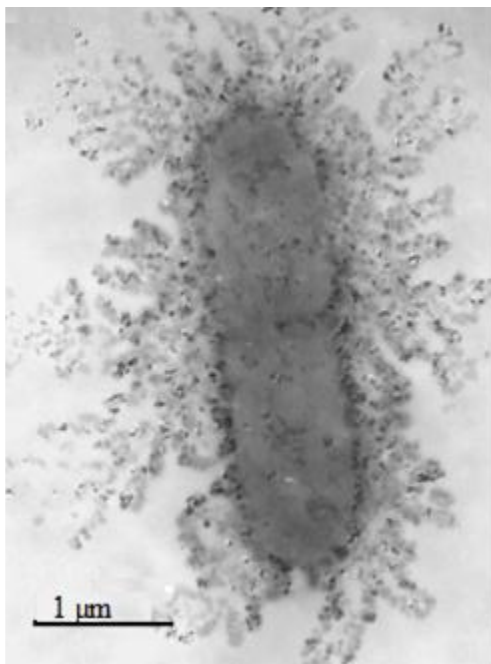
Figura 7: Mecanismos de interação entre NPAg e a célula bacteriana.



Fonte: Marambio-Jone e Hoek (2010) *apud* BEZERRA (2015).

Outros metais foram estudados contra microrganismos, como *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus*, *Fuecim*, *Escherichia coli*, *Tuberculosis* e *Streptococcus Pneumoniae*. As bactérias gram-positivas possuem parede celular mais espessa e protegem-se melhor contra a infiltração dos íons da prata no citoplasma, tornando a morte celular mais lenta (FENG et al, 2000). Foi então feita a seguinte escala de toxicidade contra microrganismos, onde a prata se mostrou a mais eficaz:  $Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn$  (NETO, 2008; PATIL et al., 2011). Na Figura 8 vemos uma micrografia de uma célula de *E. coli* com NPAg em torno da membrana e no interior da célula.

Figura 8: Microscopia eletrônica da incorporação de NPAg em *Escherichia coli*.



Fonte: SONDI e SALOPEK-SONDI (2004)

Galdiero et al (2011) afirmam que as NPAg também podem ser efetivas contra alguns vírus, já que nesses casos os mecanismos de inativação são semelhantes aos das bactérias. Pode acontecer com a interação das proteínas da superfície do vírus, interação com o DNA ou RNA viral ou através do envolvimento com fatores da replicação viral.

Graças a sua atividade microbicida, NPAg tem sido muito empregada na indústria têxtil. Yeo, Lee e Jeong (2003) se utilizaram desses efeitos biocidas e incorporaram as NPAg em fibras de propileno, adquirindo uma elevada resistência bacteriana contra *E. coli*. Já Antunes (2013) observou essa mesma eficácia ao aplicar NPAG em tintas e vernizes a base d'água, observando eficiência contra *E. coli* e *S. aureus*.

Outros autores citam a possível utilização de NPAg na catálise de nanocompósitos de poliestireno, na conversão de CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos, no aumento de atividade catalítica com a diminuição do tamanho da nanopartículas, além da sua possível utilização no meio da

biomedicina, como anti-inflamatório (inibindo a ativação de uma citosina solúvel dimerizada, a interfero-gamma e na necrose tumoral), biomateriais, implantes ósseos e biosensoriamento na detecção de anomalias e doenças do corpo humano (SHIN et al, 2007; ZHOU et al, 2011; HU et al., 2012; PRABHU, 2012; POULOSE, 2012; SALEHI-KHOJIN et al., 2013; BEZERRA, 2015; PROKOPOVICH et al., 2015)

Novos estudos mostram que bactérias nitrificantes são particularmente sensíveis a presença de NPAg e a acumulação destas nanopartículas pode resultar em efeitos adversos sobre os microrganismos no tratamento de águas residuárias (CHOI, DENG e HU, 2008; MATIAS, 2012).

### **2.2.3 Nanoresíduos**

Muitos resíduos sólidos são considerados perigosos por apresentarem metais em sua composição, pois a presença desses metais possui efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente. No caso de materiais que apresentem nanopartículas metálicas é ainda pior, já que esses efeitos são intensificados pela dispersão nanométrica (SILVA *et al.*, 2010).

Quina (2004) afirma que apesar dos efeitos benéficos da nanotecnologia em áreas como prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente, tratamento/ remediação, detecção e monitoramento de poluição, essas mesmas características que tornam as nanopartículas interessantes do ponto de vista de aplicação tecnológica, podem ser indesejáveis quando essas são liberadas ao meio ambiente. O tamanho das nanopartículas facilita o seu transporte na atmosfera, em águas e em solos e além disso, dificulta a sua remoção por técnicas usuais de filtração e facilita também a entrada e o acúmulo das mesmas em células vivas. Por ser uma área de estudo recente, pouco se sabe sobre a biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade dos novos nanomateriais.

Pinto (2009) afirma que a prata é um dos poluentes prioritários de águas naturais para a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) desde 1977 e está entre as 136 substâncias químicas que precisam ser regulamentadas.

Rodgers *et al.*, (1997) afirma que episódios de ecotoxicidade resultantes da prata são raros. Porém, faz-se necessário uma gama de pesquisas mais cuidadosas. Eisler (1996) cita que a prata iônica é um dos

metais mais tóxicos conhecidos por organismos aquáticos em testes de laboratório.

Segundo Drake e Hazelwood (2005), a prata não é considerada um produto cancerígeno. Porém sabe-se que o quão tóxico este material pode ser, sendo facilmente absorvida pelo corpo humano através dos pulmões, do trato gastrointestinal, das mucosas do trato urogenital e da pele (LANDOWN, 1996).

Para os autores e Luoma (2008) afirmam que a resposta mais comum aos humanos quando expostos à prata por período prolongado é a argiria ou a argirose. Ambos são caracterizados por pigmentação ou descoloração da pele, unhas (argiria), olhos, membranas mucosas ou órgãos internos (argirose) por depósitos de prata. Uma cor de pele de cinza, cinza-azul ou mesmo preta é sintomática destas condições. Tanto a argiria quanto a argirose são ambas incuráveis.

De certo modo, as características que tornam as nanopartículas tão interessantes, acabam sendo indesejáveis quando liberadas no meio ambiente. Graças ao seu tamanho nanométrico, há facilidade em sua difusão e transporte através da atmosfera, em recursos hídricos e em solos, e graças ao empacotamento do tamanho, fica dificultada a sua remoção através de técnicas usuais de filtração. Isso também facilita a entrada e o acúmulo das nanopartículas em células vivas. Sabe-se que a prata persiste e se acumula em concentrações elevadas em água, sedimentos, solos e organismos onde os resíduos de origem antrópica são descarregados no meio ambiente.

Luoma (2008) enfatiza que pouco se sabe sobre sua biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade. O despejo de nanocompósitos no meio ambiente acontece de forma indiscriminada, muito por falta de conhecimento até da presença de nanoparticulados nos produtos. A contaminação do meio ambiente por nanomateriais acaba por resultar na concentração de compostos tóxicos na superfície das nanopartículas por conta de sua grande área superficial, boa resistência mecânica e atividade catalítica. Isso acaba sendo acumulado ao longo da cadeia alimentar, na adsorção de biomoléculas, interferindo em processos biológicos *in vivo*, grande resistência à degradação (ou seja, grande persistência no meio ambiente) e na catálise de reações químicas indesejáveis no meio ambiente.

O autor ainda explica que a prata também interage fortemente com o ânion cloreto, mas é uma interação complexa. Acontece que em água doce, os cloretos ocorrem em baixas concentrações. Entretanto, se há mais átomos de cloreto presentes do que átomos de prata, a prata rapidamente precipita ou “cai fora” da solução como um composto sólido, o cloreto de

prata. Este composto não é absorvido por organismos. As fortes reações da prata com sulfetos livres, materiais orgânicos dissolvidos e cloretos podem conduzir as concentrações livres de íons de prata a valores minúsculos na maioria das águas doces.

O cloreto ocorre em concentrações muito elevadas na água do mar, porque o sal da água do mar é dominado por cloreto de sódio. Cowan *et al.*, (1985) afirma que os princípios químicos prevêm que quando as concentrações de cloreto aumentam para cerca de 10% da água do mar, íons de cloreto reagem com íons de prata para formar complexos que mantêm a prata em solução. Sendo a prata mais móvel e mais reativa do que seria em água doce, esse acaba sendo um complexo de prata-cloro extremamente forte (COWAN *et al.*, 1985; REINFELDER e CHANG, 1999).

Como a prata se acumula nos sedimentos, as avaliações de risco devem sempre considerar as implicações de longo prazo da acumulação, armazenamento, remobilização, forma e biodisponibilidade dos sedimentos (LUOMA *et al.*, 1995).

Para Luoma (2008) a dispersão de prata no ambiente não é necessariamente um risco ecológico. A concentração, o destino ambiental e a resposta ecológica também são importantes. A concentração de fundo de cada metal no solo e na água é determinada, em parte, pela erosão da crosta terrestre. Se o elemento é mais abundante, sua concentração é maior em águas não perturbadas. A prata é um elemento extremamente raro na crosta terrestre, o que significa que as concentrações de fundo são extremamente baixas.

O autor ainda cita que existe um sistema de membranas em alguns microrganismos marinhos que devem impedir a entrada de substâncias indesejáveis nas células e regular a entrada de substâncias essenciais.

O autor ainda destaca que os transportadores de íons são proteínas concebidas para absorver íons essenciais com base na sua carga e tamanho de metal. Assim, os metais não essenciais como a prata são absorvidos pelos transportadores que imitam as características de um íon essencial. A biodisponibilidade da prata pelos transportadores é fortemente influenciada pela forma da prata no ambiente (LUOMA, 2008). Alguns autores sugerem que a biodisponibilidade da prata dissolvida nas águas doces, será geralmente baixa, graças as reações com sulfeto e materiais orgânicos dissolvidos. (RATTE, 1999; HOGTSRAND e WOOD, 1998; LUOMA, 2008).

Porém, Engel *et al.*, (1981), Fisher *et al.*, (1994) e Luoma *et al.*, (1995) mencionam que a complexação da prata com cloreto na água do mar não elimina a biodisponibilidade e que plantas microscópicas como

*Phytoplankton* bioacumulam a prata de águas marinhas para concentrações de 10.000 a 70.000 vezes mais altas do que aquelas encontradas na água.

Wang (2001) afirma que as taxas de absorção e o grau de bioconcentração de prata por invertebrados marinhos se excedem apenas pelo mercúrio entre os metais. A bioacumulação de prata por invertebrados marinhos é também mais rápida do que para outros metais traços, seguindo a ordem: Ag > Zn > Cd > Cu > Co > Cr > Se.

Luoma et al., (1995) concluíram que a reação química que domina a especiação de prata em ambientes estuarino e marinho, também mantém uma substancial biodisponibilidade. Isso resulta numa janela de tolerância ambiental para a contaminação da prata nos estuários que pode ser relativamente estreita devido às respostas fortes dos organismos a mudanças relativamente pequenas na concentração da exposição. A adição de apenas uma pequena massa de prata a um corpo de água a partir de atividades humanas resultará em desvios proporcionalmente grandes das condições naturais.

A contaminação do meio ambiente por nanomateriais pode resultar na concentração de compostos tóxicos na superfície das nanopartículas, sendo transportadas ao meio ambiente ou acúmulo através da cadeia alimentar, adsorção de biomoléculas e interferência em processos biológicos (QUINA, 2004).

Sabe-se que a toxicidade é determinada pela dose ou exposição que um organismo vivo recebe. Por isso que as avaliações de risco ambiental e a gestão de riscos consideram tanto a exposição quanto a toxicidade. A biodisponibilidade da prata é definida pela prata que é “tomada” por um organismo, através das suas brânquias, ingestão de alimentos, sedimentos ou material suspenso. Essa biodisponibilidade é a soma da prata retirada de todas estas fontes. A prata deve penetrar os tecidos de um organismo antes que possa ser tóxico, de modo que a concentração bioacumulada é um indicador da dose de prata à qual um organismo foi exposto.

### 2.3 TOXICIDADE

A toxicidade é a capacidade que uma substância possui de provocar efeitos nocivos aos organismos aos quais entra em contato. Esses efeitos podem ser relacionados ao crescimento, reprodução, alterações de comportamento e morte. A toxicidade pode ser descrita como característica que caracteriza o grau de virulência de alguma substância nociva para os organismos vivos. Ela indica o quão nociva uma substância



pode ser quando penetra por ingestão, inalação, ou absorção cutânea em organismos; toxicidade de uma substância depende da quantidade ou do sistema biológico de cada um. Segundo Ribeiro (2010), os primeiros testes de toxicidade com efluentes industriais foram realizados entre 1863 e 1917, mas apenas na década de 30 alguns testes de toxicidade aguda foram praticados com organismos aquáticos, objetivando estabelecer a toxicidade de substâncias químicas e despejos líquidos.

A toxicologia possui um ramo que estuda os efeitos tóxicos que produtos químicos lançados no meio ambiente podem ter sobre indivíduos, populações e comunidades de organismos, além do homem, chamado de ecotoxicologia. É a junção da ecologia com a toxicologia e, portanto, estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e como esses interagem em seus habitats (RIBEIRO, 2010).

A análise ecotoxicológica mede as implicações de diferentes concentrações de uma amostra em indivíduos de uma determinada espécie. A CE50, concentração de efeito ou a CL50, concentração letal, correspondem à concentração de amostra responsável pelo efeito em 50% dos organismos amostrados. Esses testes podem ser crônicos ou agudos.

Wood *et al.*, (1999) e Luoma (2008) observam que os mecanismos de toxicidade de prata para organismos superiores são muito semelhantes aos observados com bactérias. Quando íons de prata são absorvidos pelos peixes da solução, por exemplo, acaba por perturbar a regulação dos íons maiores nas brânquias por inibição da absorção de sódio (interrupção dos processos de transporte da membrana). A inibição da capacidade da regulação do sódio e do cloreto nas brânquias perturba as concentrações dos principais íons no sangue e afeta a regulação interna do volume do fluido e de outros processos fundamentais da vida. Pouco se sabe sobre os mecanismos aos quais os íons de prata são tóxicos para os invertebrados, mas espera-se que aconteça a interrupção do metabolismo. As concentrações nas quais a prata é tóxica são determinadas por estudos de toxicidade aguda a curto prazo.

Os testes ecotoxicológicos são realizados geralmente com organismos aquáticos, como a *Daphnia magna*. Esse tipo de estudo pode ser feito por indivíduo, população, comunidade e até ecossistema, podendo ser prolongado por vários anos. Para a avaliação de toxicidade, cabe salientar a necessidade da realização de vários testes, com organismos de níveis tróficos diferentes, já que cada indivíduo possui sensibilidade diferente aos vários xenobióticos.

### 2.3.1 Toxicidade Aguda

Segundo Ishikawa (2003), o teste de toxicidade aguda é utilizado para avaliar a capacidade do xenobiótico em produzir efeitos deletérios em organismos vivos. Em testes de toxicidade aguda, os efeitos avaliados são a mortalidade, imobilização e inibição do crescimento. A toxicidade aguda acontece com um contato único com o agente tóxico ou múltiplos contatos, em um período inferior ao de 96h. Os efeitos surgem imediatamente ou com o passar dos dias. Essa concentração, corresponde à CE (Concentração Efetiva) ou CL50(Concentração Letal), obtidas através de dados, como o número de indivíduos vivos ou mortos. (BURATINI *et al.*, 2004), (RIBEIRO, 2010). Assim sendo, começou-se a utilizar a Unidade de Toxicidade, UT, para expressar os resultados, correspondendo a  $1/CE50*100$ .

Há vantagens e desvantagens nos testes de toxicidade. Esses testes fornecem estimativas dos efeitos letais e subletais, medem a toxicidade quando o agente tóxico não é identificado quimicamente e podem prever potenciais danos ambientais, mas também são limitados, se for levar em conta que umas poucas espécies dos vários níveis tróficos são utilizadas e esses organismos não são expostos ao stress durante o ensaio, já que não há variabilidade natural dos fatores ambientais.

Os testes de toxicidade com organismos aquáticos invertebrados fornecem importante suporte na determinação de impactos químicos ao meio ambiente (GHERARDI-GOLDSTEIN *et al.*, 1990). A *Daphnia magna* é um microcrustáceo de água doce e vem sendo largamente utilizado como bioindicador em estudos e controle de qualidade da água e em testes de toxicidade e avaliação de efluentes (FUZINATTO, 2009; NIETO, 2000).

### 2.3.2 Ensaio com *Daphnia magna*

A *Daphnia magna* é um microcrustáceo de água doce, pertencente à ordem Cladocera, conhecida popularmente como pulga d'água, graças ao seu estilo natatório. Em condições favoráveis este organismo reproduz-se por partenogênese, mas em condições ambientais adversas a reprodução é sexuada. Esse organismo é reconhecido internacionalmente como organismo-teste, graças a sua facilidade de manutenção de cultura laboratorial. Essa espécie apresenta sensibilidade à uma grande variedade de agentes nocivos e é adequada para testes estáticos, semi-estáticos e de fluxo contínuo (FUZINATTO, 2009).

Conforme Fuzinato (2009) orienta, para o teste de toxicidade aguda com a *D. magna*, é feita a exposição de neonatos com 2 a 26 horas de vida a uma série de diferentes diluições de uma mesma amostra por um período de 48 horas. Em amostras de toxicidade desconhecida recomenda-se a realização de pelo menos 5 diluições, além de um controle. O fator de toxicidade para *D. magna* é determinado pela observação direta da mobilidade na solução teste e corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos.

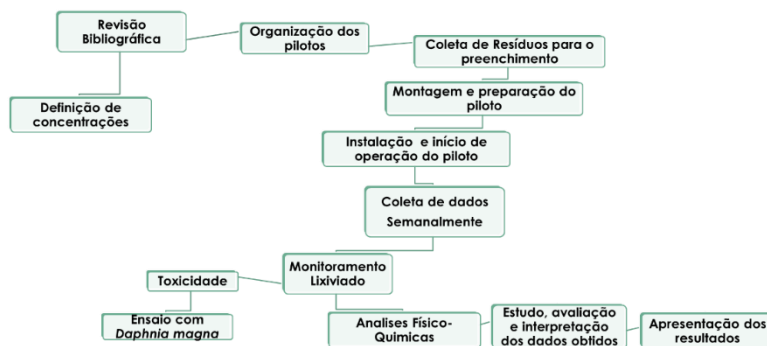
### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos empregados no desenvolvimento do presente trabalho.

A infraestrutura utilizada no decorrer do projeto foi nas dependências do Departamento de Engenharia Ambiental, incluindo o Laboratório de Resíduos Sólidos (LARESO), o Laboratório de Toxicologia (LABTOX), o Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e o antigo laboratório de hidráulica.

O substrato suporte utilizado foi uma mistura de matéria orgânica seguindo o padrão quali-quantitativo prescrito por Pinto (2000) denominada como FORSup (fração orgânica de resíduos sólidos padrão). A mistura foi tratada (cortada, triturada e homogeneizada) manualmente e com multiprocessador doméstico no antigo laboratório de hidráulica, para assim aumentar a área superficial específica e facilitar a ação microbiana. Logo após preparado o substrato, foi submetido às análises físicas e químicas: umidade, pH, sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), nitrogênio total Kjeldhal (NTK) e demanda química de oxigênio (DQO). Na figura 9, temos um fluxograma apresentando as etapas deste trabalho.

Figura 9: Fluxograma com as principais etapas deste trabalho.



A inoculação foi feita com um lodo coletado na Estação de Tratamento da Companhia de Saneamento de Santa Catarina – CASAN e acondicionado sob-refrigeração (5 °C), até os procedimentos de caracterização. Todas as amostras foram caracterizadas através dos parâmetros físico-químicos, tais como: pH, Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) Sólidos Totais Fixos (STF) e Demanda Química

de Oxigênio (DQO). Os padrões do *Standard Methods* (APHA, 2005) foram utilizados para determinar os ST, STT, STV, DQO e pH. Para as análises utilizaram-se os métodos preconizados por APHA (1995). O sistema foi mantido sob temperatura média de 38°C, com o auxílio de um aquecedor.

Foi feito um ensaio de Atividade Metanogênica Específica (AME) para determinar a concentração de NPAg do experimento. Para isso, iniciou-se com a determinação da concentração de sólidos voláteis do substrato e do inóculo, que permitem determinar a massa dos mesmos a serem utilizadas na proporção escolhida em cada frasco de 500 mL. Foi feito uma purga do oxigênio por 1 minuto, com introdução de um fluxo de N<sub>2</sub> e a conexão dos frascos com o inóculo ao sistema AMPTS II. O sistema foi mantido sob temperatura constante de 35°C, em banho maria.

No ensaio AME foi adotado o seguinte delineamento: em triplicata, incluindo o branco e três diferentes concentrações de nanopartículas de prata, totalizando 12 frascos em testes. As NPAg foram inseridas antes do fechamento dos frascos, diluídas em solução de 40 mL e misturas no meio com auxílio de um bastão de vidro. As concentrações selecionadas foram baseadas nos estudos de Yang et al., (2012a, 2012b e 2013a).

Desta maneira, pudemos verificar a ineficácia das concentrações encontradas nas bibliografias pesquisadas (5mg/Kg, 15mg/Kg e 45mg/Kg) e optamos por aumentar as concentrações em 10 vezes para a realização do experimento principal, sendo então, 50mg/Kg, 150 mg/kg e 450mg/kg (para uma concentração mais extrapolada).

Foram realizados testes de toxicidade no Laboratório de Toxicologia (LABTOX) do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, com cada uma das amostras, incluindo um branco e foram feitas triplicatas de cada uma das amostras, totalizando 21 testes.

O teste de toxicidade aguda foi realizado de acordo com a NBR 12713 (ABNT, 2009). Neonatos de *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos à uma série de diferentes diluições de uma mesma amostra por um período de 48 horas. Para cada teste foram utilizados diferentes fatores de diluição em triplicata, além de frascos controle (sem adição de nanopartículas de prata). Para cada concentração, foi observada a imobilidade e/ou a mortalidade dos indivíduos após o período de exposição de 24 e 48 horas, encerrando o teste após 48 horas.

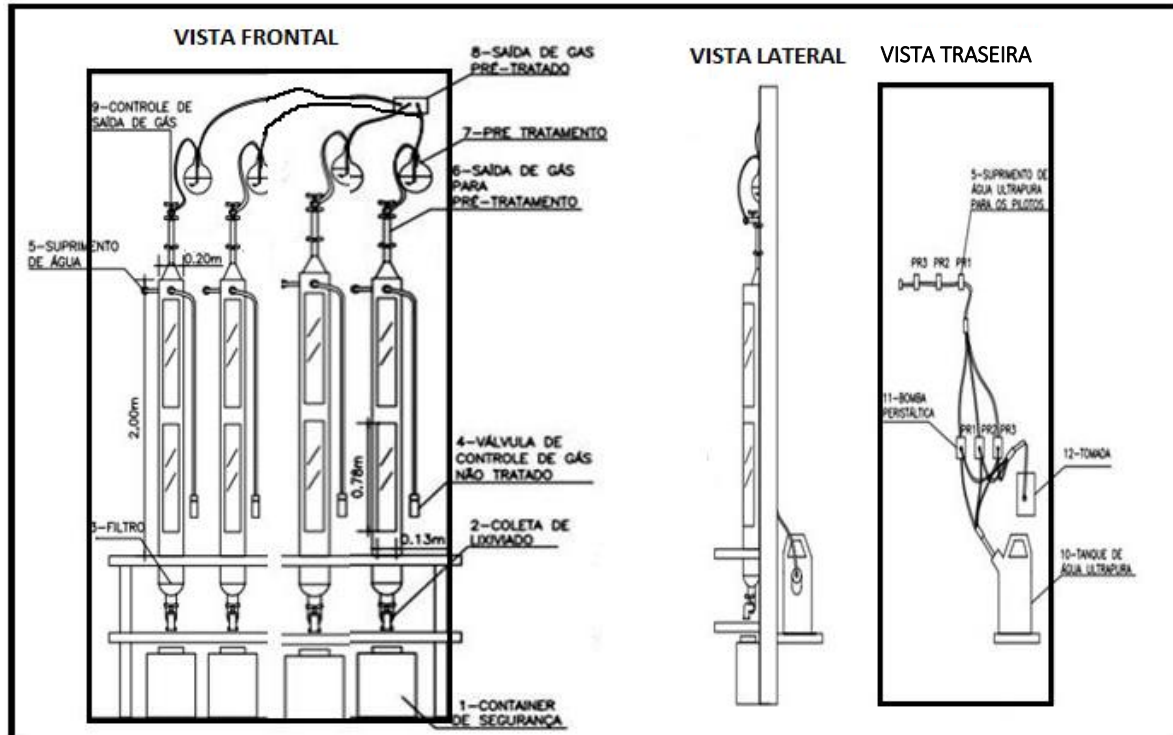
Os resultados dos testes de toxicidade aguda foram expressos em percentual de organismos mortos e/ou imobilizados em cada concentração, como a CL50 e/ou CE50, que é a expressão matemática da

dose e/ou concentração da substância que provoca a morte/imobilização de 50% da população exposta.

Os pilotos utilizados para a realização do experimento foram os mesmos utilizados por Restrepo (2013). Os reatores que simulam um aterro sanitário foram assinalados com letras de A à D, para identificação. Sendo A, o piloto onde foi adicionada a quantidade de 450mg/Kg de NPAg; no B, 50mg/Kg, o C foi utilizado como controle (branco) e no D, 150mg/Kg. A ordem dos pilotos de acordo com a quantidade de NPAg inoculada não foi crescente e sim, por ordem de montagem.

Cada piloto conta com dimensões de 2 m de altura e 200 mm de diâmetro. Duas janelas de acrílico (78x13 cm) em cada um, para melhor visualização. A parte superior do piloto foi fechada com uma tampa de PVC e nesta tampa foi acoplado um sistema de simulação de chuva e saída de gases para um sistema de tratamento. Na parte inferior, foi colocada uma camada suporte de seixos para facilitar a percolação do lixiviado e evitar a colmatação e por fim, uma torneira para a coleta do lixiviado. Foi instalado também em cada um, um termômetro para medição da temperatura interna. Na Figura 10, podemos ver um esquema dos quatro pilotos e nas Figuras 11 e 12, uma fotografia dos pilotos já montados e em operação e uma fotografia com detalhes dos termômetros e marcação dos pilotos.

Figura 10 - Esquema dos quatro pilotos que simulam um aterro de RSU



Fonte: Restrepo (2013)

1-Recipiente de segurança; 2- Válvulas para coleta do lixiviado; 3- Filtro; 4- Controle da saída do gás não tratado; 5- Entrada de água ultrapura para os pilotos; 6- Saída do gás para pré-tratamento; 7- Pretratamento; 8- Saída do gás pretratado; 9- Controle da saída do gás; 10- Reservatório de água ultrapura; 11- Bombas peristálticas; 12- Tomada.

Figura 11: Imagem dos reatores piloto em operação



Fonte: O próprio autor.



Figura 12: Imagem dos pilotos com detalhes dos termômetros e marcação.



Fonte: O próprio autor.

Os quatro reatores pilotos foram preenchidos com resíduos coletados, que simularam a composição dos RSU segundo a literatura.

Foi utilizado substrato orgânico padronizado, preparado em laboratório. A fração orgânica foi coletada no mercado Direto do Campo, seguindo estudos da Companhia Melhoramentos da Capital (COMCAP), de acordo com Restrepo (2013). Nos reatores pilotos além dos RSU foram adicionados 50mg, 150mg e 450mg de NPAg. O reator piloto denominado C, funcionou como padrão para comparação (branco). A gravimetria dos RSU foi realizada conforme ABNT NBR 10007-2004 (ABNT, 2004a). Os resíduos foram homogeneizados com a utilização de pás e compactados em camadas com a densidade de aterros sanitários. As NPAg foram diluídas em solução e misturadas aos RSU e então, foi tudo colocado com o auxílio de pás nos pilotos e estes foram acoplados na bancada montada dentro do antigo laboratório de hidráulica.

As nanopartículas de prata utilizadas neste trabalho foram de origem comercial.

Juntamente com a doutoranda Isabela Bonatto, que está trabalhando com a tese da **“Influência das nanopartículas de prata nos mecanismos de biodegradação de resíduos sólidos urbanos em instalação de pilotos”**, foram realizadas algumas análises físico-químicas. Na Tabela 7, são apresentadas as variáveis físico-químicas analisadas.

Tabela 7- Variáveis físico-químicas e os métodos utilizados

Variáveis	Unidade	Método	Equipamento
pH		pHAnalion 2000 Microprocessado	pHAnalion 2000 Microprocessado
DQO	mg.L-1	SM - 5220D	Espectrofotômetro HACH DR3900
ST	mg.L-1	SM - 2540B, E	Estufa, Dissecador Forno, Mufla,
STV	mg.L-1	SM - 2540B, E	Dissecador
STF	mg.L-1	SM - 2540B, E	
Ag	mg.L-1	EPA** - 301 <sup>a</sup>	AASatomição por chama (Varian-50B)
Cr	mg.L-1	EPA** - 301 <sup>a</sup>	AASatomição por chama (Varian-50B)
Cu	mg.L-1	EPA - 3010 <sup>a</sup>	AASatomição por chama (Varian-50B)
Pb	mg.L-1	EPA - 3020 <sup>a</sup>	AAS com forno de grafite (Varian-640Z)
Ni	mg.L-1	EPA - 3010 <sup>a</sup>	AASatomição por chama (Varian-50B)
Cd	mg.L-1	EPA - 3020 <sup>a</sup>	AASatomição por chama (Varian-50B)

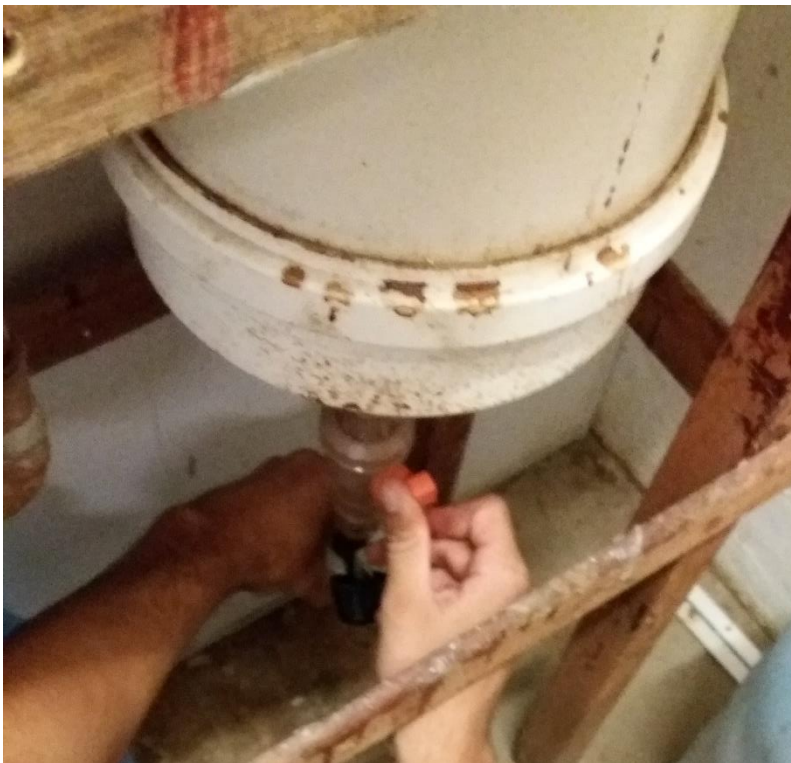
\* Standard Methods; \*\* Environmental Protection Agency; \*\*\*  
Método Colorimétrico de Nessler.

Fonte: RESTREPO (2013)

Já os testes de toxicidade aguda foram realizados de acordo com a NBR 12713 (ABNT, 2009). Neonatos de *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos à uma série de diferentes diluições de uma mesma amostra por um período de 48 horas.

Foram coletados 500mL de lixiviado de cada reator semanalmente, em frascos de polietileno e posteriormente congelados e armazenados num freezer. A Figura 13, mostra a coleta sendo realizada.

Figura 13: Coleta de lixiviado sendo realizada



Fonte: O próprio autor.

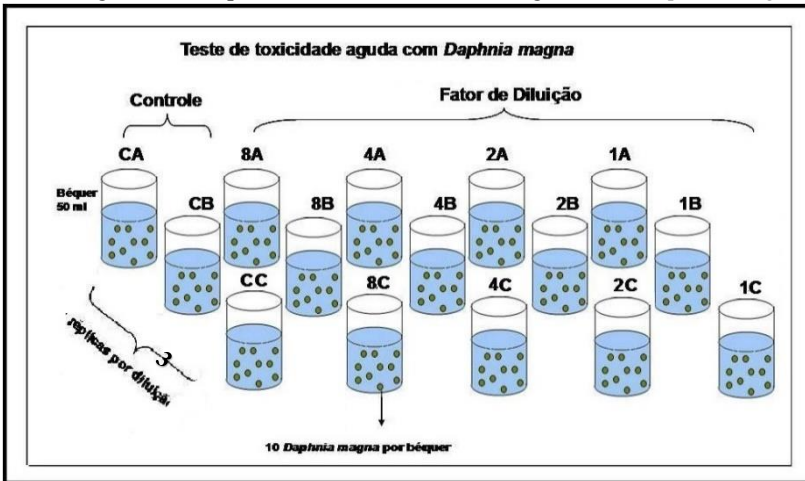
Para cada teste toxicológico, foi realizado um controle negativo, utilizando somente água de diluição, conforme a norma ISO 6341 (ISO, 1996), onde é permitido apresentar no máximo 10% de imobilidade dos organismos.

O teste de cada amostra foi realizado em triplicata e cada diluição foi preparada em béqueres com 25mL de solução-teste correspondente a diluição. Após o preparo das diluições, foram adicionados 30 organismos por diluição, sendo expostos 10 em cada béquer. Durante o período de duração do teste agudo (48 horas) os organismos foram mantidos em incubadora em temperatura controlada de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  sem iluminação e alimentação.

A  $\text{CE}_{50, 48\text{h}}$  foi calculada utilizando-se os programas estatísticos recomendados por USEPA 821 - 02- 012, para os dados paramétricos

usando o Trimmed Spearman-Kärber Method (RESTREPO, 2013). O esquema do teste pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema do teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*



Fonte: Adaptado de Fuzinato (2009)

Na Figura 15, podemos ver a montagem do teste de toxicidade em andamento, com as diluições da amostra de lixiviado já em cada recipiente, esperando apenas para colocar as *Daphnia magna* e na Figura 16, um exemplar de *D. magna* sob ampliação.

Figura 15: Montagem do teste de toxicidade aguda



Fonte: O próprio autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Houve alguns problemas de funcionamento, como rompimento das mangueiras que alimentavam os pilotos com água e a falta de energia com consequente sessa de funcionamento do aquecedor que os mantinha em temperatura constante.

Simulou-se corretamente as condições hidráulicas, químicas e biológicas, produzindo volume de lixiviado suficiente para a realização das análises físico-químicas e toxicológicas. As amostras foram coletadas conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Controle de coleta de lixiviado

Amostra	Coleta		
	1	11	21
A (450mg/Kg)	01/08/16	04/10/16	22/12/16
B (50mg/Kg)	01/08/16	04/10/16	22/12/16
C (Branco)	01/08/16	04/10/16	22/12/16
D (150mg/Kg)	01/08/16	04/10/16	22/12/16

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

As análises das variáveis físico-químicas das amostras indicam que o lixiviado proveniente destes reatores são misturas complexas, que contêm consideráveis concentrações de macronutrientes, induzindo uma DQO elevada. Na Tabela 9, temos os valores resultantes das análises físico-químicas.

Tabela 9: Resultados das análises físico-químicas das amostras dos reatores pilotos.

		A			B			C			D		
Variáveis	Unidade	1	11	21	1	11	21	1	11	21	1	11	21
pH		3,78	4,76	5,2	3,7	5,07	5,21	5,4	5,04	5,46	3,43	4,55	5,43
DQO	mg/L	*964,25	*879,84	962,59	976,59	997,58	970,64	963,74	976,89	980,01	1003,2	964,28	985,6
N	mg/L	2,171	2,127	1,36	1,226	1,208	1,109	1,436	0,988	0,986	0,945	1,278	1,296
ST	mg/L	0	1750	880	0	1590	770	730	1500	1430	630	1040	1010
STV	mg/L	0	1410	600	0	1150	770	630	1060	850	490	830	640
STF	mg/L	0	340	280	0	440	0	100	440	580	140	210	370
Ni	mg/L	0,891	0,307	0,86	1,339	0,607	0,737	1,178	0,336	0,259	0,92	0,373	0,335
Pb	mg/L	0,01	1,366	0,413	0,246	0,723	1,06	**	0,673	0,481	0,41	1,583	1,263
Cr	mg/L	1,079	**	**	0,151	1,797	2,755	0,152	0,696	1,039	0,375	0,281	0,252
Cu	mg/L	0,201	**	0,048	**	0,053	0,054	**	0,174	0,288	**	0,043	0,03
Cd	mg/L	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Fe	mg/L	2,88	4,036	5,029	1,992	3,193	5,350	1,992	2,472	3,036	0,937	0,832	2,004
Ag	mg/L	0,013	0,011	0,013	0,017	**	**	0,02	**	**	0,016	0,01	0,079

\*Os valores de DQO extrapolaram a curva e foi necessária uma diluição 1/200, ao contrário das demais que foram feitas com diluição 1/20.

\*\*Os valores estão muito próximos do índice de detecção. Foram identificados, mas não quantificados.

## 4.2 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Os testes de toxicidade mostraram que todas as amostras analisadas são altamente tóxicas (Tabela 9). O nível de toxicidade das amostras dos lixiviados dos reatores pilotos foi estabelecido segundo Marsalek et al. (1999) apud Restrepo (2013): não tóxico  $CE_{50} > 100$ ; potencialmente tóxico  $100 > CE_{50} > 40$ ; tóxico  $40 > CE_{50} > 10$ ; muito tóxico  $CE_{50} < 9$ . Na Tabela 10, temos os valores da  $CE_{50}$  referentes ao lixiviado extraído dos pilotos simuladores de aterro sanitário.

Tabela 10: Valores da  $CE_{50,48h}$  para amostras provenientes dos pilotos.

AMOSTRA	( $CE_{50,48h}$ ) %
A-1	0,041
A-11	2,8
A-21	1,72
B-1	3,63
B-11	0,93
B-21	1,94
C-1	5,51
C-11	2,73
C-21	2,25
D-1	2,36
D-11	1,35
D-21	2,33

Comparando-se a toxicidade entre os lixiviados dos reatores A, B, C e D, esperava-se, de acordo com a média da  $CE_{50,48h}$ , que o lixiviado produzido nas amostras do piloto A foram as mais tóxicas, com média de 1,52%. Esta hipótese não foi confirmada, pois a análise estatística apresentou  $p <$  não mostrou diferença significativa entre as médias da  $CE_{50,48h}$ .



Segundo Sintubin et al., (2011), a liberação de íons de prata é uma das razões mais importantes para provocar a inibição do crescimento microbiano e como Wood et al., (1999) e Luoma (2008) já observaram, os mecanismos de toxicidade da prata para organismos superiores são muito semelhantes aos observados com bactérias.

Bradford et al., (2009), observaram que concentrações inferiores a 1 mg/L de NPAg não tiveram impacto na diversidade bacteriana nos sedimentos estuarinos, graças à complexação de cloretos com liberação de íons de prata.

A elevada toxicidade dos reatores A, B e D, podem estar relacionada com a concentração de nanopartículas de prata inoculadas nos RSU, uma vez que de acordo com uma análise toxicológica preliminar com NPAg pura, revelou uma CE<sub>50, 48h</sub> de 0,63 microgramas/L, mostrando o quão tóxico é este produto. Esse fato corrobora assim que o piloto A, tende a ser o que apresenta maior grau de toxicidade. Isso acaba sendo condizente com o fato de que como as nanopartículas de prata são muito tóxicas e por ser a primeira amostra coletada, pode ter havido um bom carreamento das NPAg através dos RSU.

Entretanto, o piloto C, apresentou alto grau de toxicidade também. Segundo Restrepo (2013), a toxicidade elevada deste lixiviado pode estar relacionada pela mistura da parte orgânica e sintética, que produzem reações químicas, facilitando a solubilização de substâncias tóxicas da matriz sólida para a fase aquosa.

Era de se esperar que a toxicidade dos lixiviados provenientes destes reatores piloto fossem  $A > D > B > C$ , uma vez que é a ordem decrescente da concentração de nanopartículas de prata inoculadas em cada um. Fato este que ocorreu de acordo com as médias das CE<sub>50, 48h</sub> temos:  $A (1,52\%) > D (2,01\%) > B (2,16\%) > C (3,37\%)$ .

Nas amostras da 11<sup>a</sup> semana e da 21<sup>a</sup> semana, houve um comportamento inesperado com a toxicidade das NPAg. Como pode ser visto na Tabela 10, na 11<sup>a</sup> semana a toxicidade do reator B foi a maior, seguida do D, C e o A. Na 21<sup>a</sup> semana, o reator A voltou a apresentar maiores valores de toxicidade, seguido do B, C e D. Essa discrepância pode ser entendida como um erro de manuseio, podendo ter havido contaminação da amostra, carecendo assim da realização de outro ensaio para confirmar.

Foram realizadas correlações dos resultados das variáveis físico-químicas com os resultados da variável toxicológica CE<sub>50,48h</sub> na tentativa de identificar as principais variáveis responsáveis pelo efeito tóxico do lixiviado.

Na Tabela 11, são apresentadas as correlações entre as variáveis analisadas e a toxicidade.

Tabela 11: Correlação entre variáveis analisadas e toxicidade.

Variáveis	Pilotos			
	A	B	C	D
pH	0,76	-0,89	0,25	-0,09
N	-0,17	0,28	0,99	-0,48
DQO	-1	-0,63	-0,99	0,90
ST	0,99	-0,98	-0,97	-0,57
STV	0,97	-0,99	-0,79	0,90
STF	0,97	-0,78	-0,98	0,19
Ni	-0,82	0,97	0,99	0,47
Pb	0,93	-0,69	-0,92	-0,72
Cr	-0,86	-0,73	-0,96	0,32
Cu	-0,99	-0,92	-0,99	-0,71
Cd	-0,69	0,02	0,83	0,97
Fe	0,63	-0,48	-0,90	0,54
Ag	-0,79	0,98	0,92	0,54

Foram poucos os parâmetros que tiveram correlação baixa com a toxicidade. As variáveis STV e DQO foram as que mais se correlacionaram com a variável toxicológica CE<sub>50,48h</sub>. Além disso, o piloto C apresentou correlação muito forte ou forte com todas as variáveis, exceto o pH, evidenciando que a adição de NPAg pode ter influenciado nessa variável, podendo a prata ter se complexado com outros elementos e/ou compostos orgânicos.

A correlação entre a toxicidade e pH pode ser feita com as amostras A e B. Restrepo (2013) salienta que a variável pH possui correlação com a CE<sub>50</sub>, sugerindo que é a principal variável química indicadora de toxicidade.

Os valores de pH encontrados nas amostras variaram entre 3,43 e 5,46, considerados baixos, provavelmente pela produção de ácidos minerais e sais ácidos, já que a faixa ideal é entre 6,5 e 7. Este comportamento também sugere que o pH pode ter influenciado na toxicidade (GIANNIS et al., 2008), além da presença de compostos orgânicos recalcitrantes, como já estudado por Kjeldsen et al., (2002) e Thomas et al., (2009).

Segundo Restrepo (2013), os altos índices de toxicidade podem estar relacionados com os baixos valores de pH. Estes valores podem ser justificados também por conta do processo de degradação dos resíduos

orgânicos. Lixiviados oriundos de aterros novos comumente apresentam pH baixo (3,5-6,5) e com isso, altos níveis de nitrogênio amoniacal ( $>1000$  mg/L), tornando-os altamente tóxicos.

Dentre os elementos traço, o Ni, o Pb, o Cr, o Cu e o Ag apresentaram forte correlação com a variável toxicidade. O elemento Pb teve alta correlação com a toxicidade e o Cu foi o elemento que apresentou maior correlação com a toxicidade dentre os elementos traço. A Tabela 12 apresenta os valores isolados da correlação entre metais e CE<sub>50,48h</sub>.

O Cd apresentou baixa concentração. Isso pode estar relacionado ao fato de o Cd ter se complexado com compostos orgânicos, incrementando a toxicidade. Já o Fe apresentou altas concentrações nas análises, mas sua correlação com a toxicidade foi baixa, exceto no piloto C, que teve correlação muito forte com a toxicidade, evidenciando que nos outros pilotos, o Fe pode ter se complexado junto as NPAg.

Tabela 12: Correlação entre metais e CE<sub>50,48h</sub>.

Metais	A	B	C	D
Ni	-0,82	0,97	0,99	0,47
Pb	0,93	-0,69	-0,92	-0,72
Cr	-0,86	-0,73	-0,96	0,32
Cu	-0,99	-0,92	-0,99	-0,71
Cd	-0,69	0,02	0,83	0,97
Fe	0,63	-0,48	-0,90	0,54
Ag	-0,79	0,98	0,92	0,54

Nota-se também que as amostras A-11 e D-21 mostraram-se menos tóxicas do que as amostras C-11 e C-21, podendo-se supor que com o decorrer das semanas e a estabilização das reações químicas e bioquímicas, os níveis de toxicidade das nanopartículas de prata foram insuficientes para superar a toxicidade do lixiviado sem adição de NPAg.

Nas coletas de número 21, notou-se uma diminuição dos valores de DQO e aumento de pH. Metcalf e Eddy (2003) afirmam que a medida que o pH vai se neutralizando, a DQO diminui graças à degradação da MO e assim, diminuindo a toxicidade. Entretanto, este fato ocorreu

apenas com as amostras provenientes dos reatores A e D. Porém, para Pablos et al., (2011), essa correlação não deve ser considerada uma relação de causa-efeito, e sim uma associação entre as variáveis físico-químicas e o conteúdo total de substâncias tóxicas no lixiviado.

Para Restrepo (2013), as baixas concentrações de elementos-traço nos quatro reatores piloto, são características de lixiviados novos. O autor ainda afirma que em geral, Cr, Cu e Ni não apresentam correlação significativa com a toxicidade.

O Pb apresentou alta correlação com a toxicidade, podendo-se afirmar que isso se deu pelo fato de em algumas amostras, o Pb estava acima da concentração que causa efeito agudo (0,45 mg/L CETESB 1990). Assim como o Cu, foi o elemento traço que apresentou maior correlação com a toxicidade. A concentração do mesmo estava acima dos valores que causam efeito agudo em organismos aquáticos (0,009mg/L CETESB, 1990).

Como os elementos-traço estão submetidos a forte adsorção às partículas de solo, complexação e quelação (transporte) com ligantes orgânicos e inorgânicos, pode acarretar em seu lento movimento, diminuição de sua disponibilidade e toxicidade. (XIAOLI *et al.*, 2007; RESTREPO, 2013).

Por ser conhecida a toxicidade do lixiviado, são necessárias providências sobre o gerenciamento e o tratamento deste tipo de efluente. Um dos métodos mais tradicionais de evaporação de águas residuárias são as lagoas de evaporação. Restrepo (2013) salienta que estudos sobre o tratamento do lixiviado utilizando processos de evaporação se mostraram eficientes na remoção da maior parte das variáveis correlacionadas com a toxicidade. O uso de lagoas de evaporação consiste no uso do aquecimento solar e do vento para acontecer a evaporação natural do lixiviado. Entretanto, é necessária uma grande área física e o processo acaba sendo lento (ALCÂNTARA *et al.*, 2011).

Restrepo (2013) salienta que é necessário um pré-tratamento dos RSU, tanto mecânico quanto biológico, para que seja reduzida a emissão de gases e da carga orgânica do lixiviado, além de haver uma otimização das áreas de disposição de resíduos, diminuindo a quantidade de resíduo orgânico e consequentemente, reduzindo os impactos.

No geral, as correlações feitas mostram que a adição de NPAg nos pilotos acresce na toxicidade dos lixiviados e os resultados das análises toxicológicas levam a crer que as NPAg são muito tóxicas para o organismo *Daphnia magna*. Entretanto na análise estatística dos dados, o valor de *p* foi de 0,49, indicando que estatisticamente, as médias dos valores da CE<sub>50,48h</sub> não apresentaram diferença significativa.

## 5 CONCLUSÃO

A quantidade de pesquisas relacionadas com o setor da nanotecnologia é hoje uma realidade nunca antes vista. As possibilidades são inúmeras! As peculiaridades que podemos encontrar nestes materiais é o fator principal que impulsiona o seu uso nos mais diversos setores.

É importante salientar que as nanopartículas de prata são instáveis. A *Daphnia magna*, por ser um organismo sensível, foi eficaz para a determinação da toxicidade do RSU.

Embora tenha havido limitação de tempo para realização de mais análises físico-químicas, foi possível confirmar que as nanopartículas de prata são tóxicas para o microrganismo *Daphnia magna* e além disso, as análises confirmaram que a toxicidade do lixiviado depende do pH, já que os baixos valores de pH apresentam correlação com a CE<sub>50</sub>, 48h.

Entre as amostras de lixiviados dos três reatores piloto avaliados, a que apresentou maiores valores de toxicidade foi a coletada no reator piloto A, provavelmente devido à alta concentração de nanopartículas de prata (450mg/Kg) e ao baixo pH, apesar de estatisticamente as médias das análises toxicológicas não diferirem entre si.

As variantes físico-químicas dos lixiviados podem fornecer fortes indícios sobre a toxicidade aguda, além do próprio teste de toxicidade aguda com NPAg pura. O organismo *D. magna* foi eficaz para a determinação da toxicidade do lixiviado e provou ser um organismo adequado para testes de toxicidade neste tipo de amostra.

A necessidade de entendimento das propriedades conhecidas e as possíveis desconhecidas pode ser relacionada com a necessidade de compreender as suas características físicas e químicas e também a sua produção e descarte.

No geral, mais estudos devem ser realizados juntamente com outros parâmetros físico-químicos e serem analisados em conjunto, visando encontrar formas de minimizar os possíveis impactos que as NPAg podem ocasionar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.

- **NBR 12.713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Cladocera, Crustacea).** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

- **NBR 10004: Classificação de Resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

- **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

- **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

- **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Crustacea, Cladocera).** Rio de Janeiro, 2009.

ABOUKHALED, A. et al., **Lysimeters.** FAO Irrigation and Drainage Paper 39. Rome: 68p. 1982.

ABRELPE, Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos Sólidos no Brasil – 2015.** São Paulo – SP, 2015.

ALCÂNTARA, P. B. **Avaliação da Influência da Composição de Resíduos Sólidos Urbanos no Comportamento de Aterros Simulados.** 2007. 366 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

ALCÂNTARA, P.B., *et al.* **DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E POLUIÇÃO AMBIENTAL: ESTUDO DE CASO DO MUNICÍPIO DE JUAZEIRO DO NORTE-CE,** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Juazeiro do Norte – CE.

ALCÂNTARA, P.B., *et al.* **PILOTO EXPERIMENTAL DE TRATAMENTO DE LIXIVIADOS POR EVAPORAÇÃO NO SEMIÁRIDO: ESTUDOS PRELIMINARES DE INSTALAÇÃO E OPERAÇÃO.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Juazeiro do Norte – CE.

ALLEN, R.G. *et al.* (1991). **Lysimeters for evapotranspiration and environmental measurements.** American Society of Civil Engineers – New York. 444p.

ALVES, F. P., ALCÂNTARA, P. B. **ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DOS SISTEMAS DE DISPOSIÇÃO FINAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DA REGIÃO METROPOLITANA DO CARIRI.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Juazeiro do Norte – CE.

AMARAL, C. M. C., *et al.* **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica.** Ciência Rural, Santa Maria, v.34, n.6, p.1897-1902, nov-dez, 2004.

ANTUNES, F. S. **Síntese, caracterização e avaliação do potencial antimicrobiano de nanopartículas de prata em tintas e vernizes acrílicos à base d'água.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington: APHA, 21a ed. ,2005.

BALLOTTIN, D. P. M., **Caracterização de nanopartículas de prata e sua aplicação na produção de tecidos antimicrobianos.** Campinas, SP. 2014.

BARREIRA L. P., *et al.* **Usinas de compostagem do Estado de São Paulo: Qualidade dos compostos e processos de produção.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.11, n.4, p.385-393, 2006.

BARTON, L. E., et al., **Monte Carlo simulations of the transformation and removal of Ag, TiO<sub>2</sub>, and ZnO nanoparticles in wastewater treatment and land application of biosolids.** Science of the Total Environment, v. 511, p. 535–543, 2015.

BASTOS, R. M. P., **NANOTECNOLOGIA: UMA REVOLUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PRODUTOS.** Monografia de Engenharia de Proução. Juiz de Fora, MG. 2006.

BEZERRA, A. V. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BIOCIDA DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM FILMES DE POLIESTIRENO.** Dissertação (Mestrado). UFSC. Florianópolis, SC. 2015.

BEZERRA, K.L.P. et al., **USO DE BIODIGESTORES NA SUINOCULTURA.** Revista eletrônica Nutritime. Artigo 275 Volume 11 - Número 05– p. 3714– 3722 Setembro/Outubro 2014.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. (1999). **Conceitos básicos de resíduos sólidos.** 1999. 120 p. São Carlos: EESC/ Universidade de São Paulo.

BOSCOV, M. E. G. (1997). **Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos.** Tese de Doutorado. EPUSP, São Paulo.

BOUR, A. *et al.*, 2015; **Environmentally relevant approaches to assess nanoparticles ecotoxicity: A review.** Journal of HazardousMaterials, v. 283, p.764–777, 2015.

BRADFORD, A., *et al.* **Impact of silver nanoparticle contamination on the genetic diversity of natural bacterial assemblages in estuarine sediments.** Environmental Science and Technology 43 (12), 4530e4536. 2009.



BRASIL. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos- PNRS. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 03 ago. 2010.

BURATTINI, S. *et al.* **Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays.** Bull. Environ. Contam. Toxicol., v. 73, n. 5, p. 878-882. 2004.

BUSHAN, B., **Springer Handbook of Nanotechnology.** First Edition, New York, Springer Verlag, 2004.

BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G., *et al.* **Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management.** Waste Management, v. 29, p.2587–2595, 2009.

CANESI, L., *et al.* **Interactive effects of nanoparticles with other contaminants in aquatic organisms: Friend or foe?** Marine Environmental Research v.111, p.128-134, 2015.

CASTILHOS Jr. A. B. **Resíduos sólidos urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** Projeto PROSAB - RIMA, ABES. Rio de Janeiro. 294p. 2003.

CASTILHOS Jr., A. B. *et al.* **Principais processos de degradação de RSU. Programa de pesquisa em Saneamento Básico.** Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. 3. Rio de Janeiro. p. 19 – 50, 2003.

CETESB-COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB, 1990. p. 17.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Reatores Anaeróbios,** 1a ed. Belo Horizonte, UFMG/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 5, 246 p., 1997.

CHOI, O., et al. **The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth.** Water Research. 2008.

CHOI, O., HU, Z. **Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria.** Environmental Science and Technology. 2008.

COMCAP. COMPANHIA MELHORAMENTOS DA CAPITAL. **Caracterização física dos RSU de Florianópolis.** Florianópolis, 2002.

COSTA, C. M. C. **AVALIAÇÃO DA FISSURAÇÃO POR RESSECAMENTO EM CAMADAS DE COBERTURA DE ATERROS SANITÁRIOS UTILIZANDO MATERIAIS ALTERNATIVOS.** Tese (Doutorado em geotecnia). Brasília – DF. 2015.

COSTA, C. M. C. **AVALIAÇÃO DA FISSURAÇÃO POR RESSECAMENTO EM CAMADAS DE COBERTURA DE ATERROS SANITÁRIOS UTILIZANDO MATERIAIS ALTERNATIVOS.** Tese (Doutorado). Brasília –DF. 2011

COWAN, C. E., *et al.* **Silver speciation in seawater: the importance of sulfide and organic complexation.** p. 15–22 In *Marine and Estuarine Geochemistry*. Chelsea, MI: Lewis Publishers. 1985.

CUMBERLAND, S. A.; LEAD, J. R. **Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions.** Journal of Chromatography A, v. 1216, n. 52, p. 9099- 9105, 2009.

CUNHA, E. R. **Avaliação do Processo de Bioestabilização de Resíduos Sólidos Urbanos em Lisímetro de Campo.** Dissertação (Mestrado). Recife, PE. 2009.

DIAS, S. M. F; SANTIAGO, L. S. **Matriz de indicadores de sustentabilidade para a gestão de resíduos sólidos urbanos.** Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS) – Feira de Santana (BA), Brasil. Eng Sanit Ambient | v.17 n.2 | abr/jun 2012 | 203-212 ).

DRAKE, P. L., HAZELWOOD, K. J. **Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review.** *Annals of Occupational Hygiene*, 49, 575–589. 2005.

EISLER, R. **Silver hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review.** Contaminant Hazard Reviews, Report #32, Pautuxent Wildlife Research Center. US Geological Survey, Reston VA 63 pp. 1996.

ENGEL, D. W., *et al.* **Factors affecting trace metal uptake and toxicity to estuarine organisms.** I. Environmental parameters. Pp 127-144. 1981.

FELTRIN, R. M., PAIVA, J. B. D. **INSTALAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM LISÍMETRO VOLUMÉTRICO UTILIZADO NO BALANÇO HÍDRICO EM UMA BACIA EXPERIMENTAL NO SUL DO BRASIL.** XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Campo Grande, MS. 2009.

FENG, Q. L. *et al.* **A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.** *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 52, n. 4, p. 663–668, 2000.

FISHER, N. S., *et al.* **Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag, and Hg in four marine phytoplankters.** *Marine Ecology Progress Series*, 18, 201-213. 1994.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Saneamento.** Departamento de Saneamento, Ministério da Saúde, Brasil. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/pub/pub00.htm#>>

FUZINATTO, C.F. **Avaliação Da Qualidade Da Água De Rios Localizados Na Ilha De Santa Catarina Utilizando Parâmetros Toxicológicos E O Índice De Qualidade De Água.** Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC. 2009

GALDIERO, S. *et al.*, **Silver Nanoparticles as Potential Antiviral Agents.** *Molecules* 2011.

GARCIA, M. V. D. **Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis**. 2011 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo 2011.

GHERRARDI-GOLDSTEIN, E. *et al.* **Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 1990. 17 p. (Serie

GIANNIS, A., *et al.* **Monitoring operational and leachate characteristics of an aerobic simulated landfill bioreactor**. Waste Manag. 28, p. 1346-1354, 2008.

GIBBS, R. **Silver Colloids Do they work**. [S. l.]: Edição do Autor, 1999.  
GONÇALVES, R. F. *et al.* **Remoção da umidade de lodos de esgotos**. In: ANDREOLI, C.V.; *et al.* **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (UFMG); Companhia de Saneamento do Paraná. v.6, 2001. 484p.

GONÇALVEZ, R. F. *et al.* **Recuperação de Coagulantes de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. In: **Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. São Paulo: PROSAB, 1999.

GOUGET, B.; CARRIÈRE, M. **Nanomatériaux et risques humains au poste de travail**. Techniques de l'Ingénieur, p. 1-10, December 2007. Ref. SL 6410.

GUZMÁN, M. G., *et al.* **Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity**. International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering 2:3 2009.

HESS, S. **Educação Ambiental: Nós no mundo**, 2 ed. Campo Grande: Ed. UFMS, 2002.

HILGER, H. H., BARLAZ, M. A. **Anaerobic decomposition of refuse in landfills and methane oxidation in landfill cover soil.** Manual of Environmental Microbiology. ASTM Press, pp 696-718. 2002.

HOGSTRAND, C., WOOD, C. M. **Toward a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicity of silver in fish: Implications of water quality criteria.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17, 547–561. 1998.

HU, Y. *et al.* **Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties.** *Colloid and Polymer Science*, v. 290, n. 5, p. 401–409, 2012.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado.** Coordenação: Nilsa Silva Jardim et al. 2. ed. São Paulo/SP. 370 p., 2000.

ISHIKAWA, N.M. **TOXICIDADE AGUDA E CRÔNICA DO MERCÚRIO EM TILÁPIA “TAILANDESA”, *Oreochromis niloticus*. DETERMINAÇÃO DA CL50-96h E ALTERAÇÕES HEMATOLÓGICAS.** Dissertação de Mestrado. Jaboticabal, SP. 2003.

JU-NAM, Y., LEAD, J.R. **Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications.** *Science of the total environment*. v. 400, p. 396-414, 2008.  
KEY, F. S., MASS, G. **Ions, Atoms and Charged Particles.** *Silver Colloids*. 2001.

KJELDESEN, P., *et al.* **Present and long-term composition of msw landfill leachate: a review.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KONING, G.; *et al.* *Mater. Sci Eng., C* 1996, 4, 121.

LIMA, J. S., *et al.* **Influência do Composto Orgânico no Teor de Metais Pesados de Solos Agrícolas.** *Bio Engenharia Sanitária e Ambiental*, ano IV, n. 3, p. 56-60. 1995.

**LUOMA, S. N. SILVER NANOTECHNOLOGIES AND THE ENVIRONMENT: OLD PROBLEMS OR NEW CHALLENGES?**

Woodrow Wilson International Center for Scholars. Project on Emerging Nanotechnologies. 2008.

**LUOMA, S. N., et al. Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments.** *Marine Pollution Bulletin*, 31, 44–54. 1995.

**LYNCH, C., et al. A strategy for grouping of nanomaterials based on key physico-chemical descriptors as a basis for safer-by-design NMs.** *Nano Today*, v.9, p. 266–270, 2014.

**MATIAS, M. S. TRATAMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA POR ELETROCOAGULAÇÃO.,** TCC. Engenharia ambiental, Florianópolis –SC, 2012.

**MATIAS, M. S; et al. Synthetic wastewaters treatment by electrocoagulation to remove silver nanoparticles produced by different routes.** *Journal of Environmental Management*, n°. 159, p.147-157, 2015.

**MATSUMURA, Y., et al. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate.** *Applied and Environmental Microbiology* 69 (7), 4278e4281. 2003.

**METCALF & EDDY. Wastewater engineering: Treatment and reuse.** Ed four. Mc Graw Hill .New York, 2003.

**METCALF, L. EDDY, P. H. Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse.** 3ª edição. Singaporte: McGraw-Hill. 1991.

**MILLER, JOHN C., et al. The Handbook of Nanotechnology: Business, Policy and Intellectual Property Law.** First Edition, New Jersey, Wiley, 2005.

**MONTEIRO, V. E. D. ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE**

**ATERRO DA MURIBECA.** 2003. 245 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

MORONES, J. R. *et al.* **The bactericidal effect of silver nanoparticles.** *Nanotechnology*, Bristol, v. 16, p. 2346- 2353, 2005.

NETO, E. A. B., *et al.* Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens. ISSN 1517-4786 Novembro, 2008. São Carlos, SP.

NIETO, R. **Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais- ferramenta para ações de controle da poluição das águas.** *17º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.* Anais. 2000.

OAKLEY, S. M., *et al.* **ATERROS SANITÁRIOS SUSTENTÁVEIS PARA PEQUENAS CIDADES NEGLIGENCIADAS: O MÉTODO SEMIMECANIZADO DE TRINCHEIRA EM VILLANUEVA, HONDURAS,** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Juazeiro do Norte – CE.

OLIVEIRA, E.C.A. *et al.* **COMPOSTAGEM.** Piracicaba, São Paulo. 2008.

PABLOS, M. V. *et al.* **Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity.** *Waste Management*, Madri, Espanha, p. 1841-1847. ago. 2011.

PALHARES, J. C. P. **Licenciamento Ambiental na Suinocultura: Os Casos Brasileiro e Mundial.** Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. 52p.; 21cm. – (Documentos/ Embrapa Suínos e Aves, ISSN 0101-6245; 123). 1. Suíno – meio ambiente – legislação. I. Título. II. Série. 2008.

PATIL, R. S. *et al.* **A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic liquid and their biocidal activity.** Comptes Rendus Chimie, v. 14, n. 12, p. 1122–1127, 2011.

PEREIRA NETO, J. T., “**On the Tratment of Municipal Refuse and Sewage Sludge Using Aerated Static Pile Composting – A Low Cost Technology Aproach**”. University of Leeds, Inglaterra. p. 839-845, 1987.

PEREIRA NETO, J.T. **Lixo urbano no Brasil: descaso, poluição irreversível e mortalidade infantil.** Revista Ação Ambiental. Ano 1 n. 1, 1998.

PEREIRA, A. A., *et al.* **OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZANDO NOVA SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA SUA AÇÃO SANITIZANTE.** Viçosa, MG. 2013

PEREIRA, A.R. *et al.* **Evapo(transpi)ração.** Piracicaba: FEALQ. 183p. 1997.

PINTO, D.M.C.L. **Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado.** Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 176 p., 2000.

PINTO, D.M.C.L.; *et al.* **Procedimento para elaboração de resíduo sólido urbano doméstico padrão.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 5 (1), p. 25-31, 2000.

PINTO, R. de O. **Avaliação da digestão anaeróbia na bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e lixiviado.** 2006. 233f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

PINTO, V. **Impactos da nanotecnologia, o caso do uso de prata.** Fundacentro. Belém, 2009.



PRABHU, S.; POULOSE, E. K. **Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects.** *International Nano Letters*, v. 2, p. 1–10, 2012.

PROKOPOVICH, P. *et al.* **Potent antimicrobial activity of bone cement encapsulating silver nanoparticles capped with oleic acid.** *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 103, n. 2, p. 273–281, 2015.

QUINA, F.H. **NANOTECNOLOGIA E O MEIO AMBIENTE: PERSPECTIVAS E RISCOS.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, Depto. de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP, Cubatão – SP. 2004.

RAMOS, N. F., **LEVANTAMENTO DO PERFIL DE CATADORES DE MATERIAIS RECICLÁVEIS E DE REQUISITOS PARA SUBSIDIAR O DESENVOLVIMENTO DE VEÍCULO COLETOR E DE SISTEMA DE APOIO À DEFINIÇÃO DOS REOTEIROS DE COLETA.** Dissertação (Mestrado). Florianópolis – SC. 2012.

RAND, G.L. **Fundamentals of Aquatic Toxicology.** Effects, environment fate and risk assessment. Second Edition. Taylor & Francis, Washington, DC. p. 1125, 1995.

RAND, G.L. **Fundamentals of Aquatic Toxicology.** Effects, environment fate and risk assessment. Second Edition. Taylor & Francis, Washington, DC. p. 1125, 1995.

RANGEL, W.M., **Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação.** Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC, 2014. 81p.

RATNER, M.; RATNER, D. **Nanotechnologies, La Révolution de demain.** Paris:

RATTE, H. T. **Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, **18**, 89-108. 1999.

REINFELDER, J. R; CHANG, S. **Speciation and microalgal bioavailability of silver**. *Environmental Science and Technology*, **33**, 1860–1863. 1999.

RESTREPO, J. J. B. **Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense**. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RESTREPO, J.J.B. **DETERMINAÇÃO DA TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS PARA LIXIVIADO**. Tese de doutorado. Florianópolis, SC. 2013.

RIBEIRO, C. C. **AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA E CRÔNICA DO LIGHT-STICK, SINALIZADOR UTILIZADO EM PESCA DE ESPINHEL, ATRAVÉS DE ENSAIOS COM DIFERENTES ORGANISMOS MARINHOS**. TCC (Oceanografia). Santos, SP. 2010.

RIBEIRO, C.C. **AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA E CRÔNICA DO LIGHT-STICK, SINALIZADOR UTILIZADO EM PESCA DE ESPINHEL, ATRAVÉS DE ENSAIOS COM DIFERENTES ORGANISMOS MARINHOS**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado). Santos, SP. 2010

RIBEIRO, L. S. **Estudo da degradação dos resíduos sólidos urbanos através dos parâmetros físicos e físico- químicos em um biorreator de escala experimental**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

RODGERS, J. H., Jr. *et al.* **Comparative aqueous toxicity of silver compounds: Laboratory studies with freshwater species**. *Bull Environ Contam Toxicol*, **58**, 851–858. 1997.

ROY, R. et al. **Interactive threats of nanoparticles to the biological system.** *Immunology Letters*. v. 158, p.79-87, 2014.

SALEHI-KHOJIN, A. *et al.* **Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 4, p. 1627–1632, 2013.

SCHIO, R. **Caracterização toxicológica de produtos domésticos que eram resíduos sólidos perigosos e sua destinação no município de Campo grande - MS.** Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. 124 p., 2001.

SEGATO, L. M. **CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME DO ATERRO SANITÁRIO DE BAURU.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, RS. 2000.

SILVA, A. C. O., *et al.* **Vitrificação de nano-resíduos tóxicos (Ru) provenientes da produção de nano-catalisadores para células à combustível de etanol direto.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brasil. 2010.

SILVA, E. M., **ANÁLISE DO POTENCIAL TÓXICO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS DE UMA ESCOLA PÚBLICA EM CAMPINA GRANDE – PB.** Dissertação (Mestrado). Campina Grande – PB, 2015.

SINTUBIN, L., *et al.* **The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action.** *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011.

SISINNO, C.L.S. **DESTINO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E INDUSTRIAIS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO: AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DOS RESÍDUOS E SUAS IMPLICAÇÕES PARA O AMBIENTE E PARA A SAÚDE HUMANA.** Tese de doutorado. Rio de Janeiro, 2002.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. **Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria.** *Journal of colloid and interface science*, v. 275, n. 1, p. 177–182, 2004.

SONG, H. Y. et al., **Fabrication of silver nanoparticles and their antimicrobial mechanisms.** *European Cells and Materials*, v. 11, p. 58, 2006.

STANLEY, S. **Biological nanoparticles and their influence on organisms.** *Current Opinion in Biotechnology*. v.28, p.69–74, 2014.

THOMAS, D. J. L.; *et al.* **Bioassay for the evaluation of landfill leachate toxicity.** *Journal of toxicology and environmental health*, v. 2, p. 83-105, 2009.

TROMBETTA, G. R., *et al.* **AVALIAÇÃO DAS UNIDADES DE SEPARAÇÃO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DE CURITIBAE REGIÃO METROPOLITANA, PR, BRASIL.** ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Juazeiro do Norte – CE.

WANG, J. et al., **Phytostimulation of Poplars and Arabidopsis Exposed to Silver**

WANG, W.-X. **Comparison of metal uptake rate and absorption efficiency in marine bivalves.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 1367–1373. 2001.

**Wastewater.** 19a ed. Washington D.C., 1995.

WOOD, C.M., *et al.* **Physiology and modeling of mechanisms of silver uptake and toxicity in fish.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 71–83. 1999.

XIAOLI, C. *et al.* **Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation.** J.

hazard mater, China, p.485-491. 01 jun. 2007.

**YANG Y., et al. Impacts of silver nanoparticles on cellular and transcriptional activity of nitrogen-cycling bacteria.** Environ Toxicol Chem 32:1488–1494. 2013.

**YANG Y., et al. Pyrosequencing reveals higher impact of silver nanoparticles than Ag<sub>0</sub> on the microbial community structure of activated sludge.** Water Research. 48:317–325. 2014.

**YANG, Y. et al., A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics.** Water Research. 2013.

**YANG, Y. et al., DIFFERENTIAL SENSITIVITY OF NITRIFYING BACTERIA TO SILVER NANOPARTICLES IN ACTIVATED SLUDGE.** Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 33, No. 10, pp. 2234–2239, 2014.

**YANG, Y. et al., Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste.** Waste Management. 2012.

**YANG, Y. et al., Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations.** Water research. 2011.

**YEO, S. Y. et al. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect.** Journal of materials science, v. 38, p. 2143–2147, 2003.

**YU, Y., et al. Determination of short-term copper toxicity in a multispecies microalgal population using flow cytometry.** Ecotoxicol. Environ. Saf. 66, 49–56. 2007.

**ZHOU, W. et al. A label-free biosensor based on silver nanoparticles array for clinical detection of serum p53 in head and neck squamous cell carcinoma.** International journal of nanomedicine, v. 6, p. 381–386, 2011.