



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Isabela da Cruz Bonatto

**Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos  
sólidos urbanos em instalação piloto**

FLORIANÓPOLIS

2019

Isabela da Cruz Bonatto

**Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto**

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior

Florianópolis

2019

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

Bonatto, Isabela

Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de  
degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto /  
Isabela Bonatto ; orientador, Armando Borges de Castilhos  
Junior, 2019.  
171 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

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

Isabela da Cruz Bonatto

**Influência de nanopartículas de prata nos mecanismos de degradação de resíduos sólidos urbanos em instalação piloto**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Paulo Belli Filho, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. João Alberto Ferreira, Dr.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Geraldo Antonio Reichert, Dr.

Universidade de Caxias do Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

---

Prof. Dr.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer

Coordenador(a) do Programa

---

Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior

Orientador

Florianópolis, 29 de março de 2019.

Aos meus pais e a minha irmã.

## AGRADECIMENTOS

Ao longo desse processo muitas pessoas estiveram presentes, em diferentes momentos, anos e etapas, me apoiando direta ou indiretamente. Meus sinceros agradecimentos a todos que participaram e contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa, principalmente:

Aos órgãos de fomento, ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado, a FAPEU, por financiamentos da pesquisa acadêmica.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizadas.

Ao ENS e PPGA pela estrutura e assistência durante a execução do projeto.

Ao Prof. Armando Borges de Castilhos Junior, pela confiança depositada desde o mestrado, me dando essa oportunidade e acreditando no meu trabalho. Por esses anos nos quais me inseri na engenharia ambiental e aprendi a pensar muitas vezes mais como engenheira do que como bióloga, uma vez que os anos aqui superaram os da minha primeira formação. Obrigada também pelas conversas informais, pela sensibilidade aos “parâmetros emocionais” que também sofreram grande oscilação ao longo dos anos.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, especialmente aos técnicos nos acompanhou com paciência e dedicação nas análises.

Ao Mark Wiesner, que me permitiu a incrível oportunidade de estudar na Duke University me aceitando para o período sanduíche. *Thank you for giving me the opportunity to experience the work within the Department of Civil and Environmental Engineering and studying at Duke. Special thanks to Nathan, Nicholas, and Ryan, who helped me get into the lab and the experiments, with ideas and insights. The brutal difference between a private US university and a Brazilian Federal University and the weekly meeting... It was an amazing period, that helped my personal and professional growth.* Ademais, a todos os amigos brasileiros que fiz na Carolina do Norte, que também estavam enfrentando os mesmos perrengues da vida de pós-graduando em intercâmbio.

Aos meus queridos bolsistas, orientados e voluntários! Fui muito sortuda, vocês foram grandes companheiros! Em número e qualidade, todos queriam “roubar” vocês de mim. Em especial, meu agradecimento a Lorena, posso dizer que estive ao seu lado e vi você terminar de se tornar a engenheira que es, muito obrigada por segurar as pontas no meu período sanduíche. Ao Bruno, que do TCC virou colega, amigo e coautor; Ao Jonathan, Elisa, Fernanda e ao Emanuel e Igor, que deram o seu melhor!

A toda outra parte da equipe do LARESO, cada um deixando uma contribuição indireta ao trabalho permitindo um ambiente de trabalho leve, com troca de informações, aprendizados e experiências. Obrigada a todas “Laresets”, pelo ótimo convívio e obrigada ao bendito fruto José

Barrios, com a montagem e operação dos lisímetros, com as análises de metais e momentos de descontração.

Obrigada aos amigos que fiz em Florianópolis. Fui deveras muito sortuda, de conhecer tanta gente incrível. Tanta gente inteligente, competente, engraçada, honesta e carinhosa. Tenho amigos em todos os laboratórios do departamento, não era possível descer as escadas sem uma paradinha e risadas, junto com um “vai dar tudo certo”. Isso faz muita diferença na vida acadêmica. Aos que ficaram do mestrado, aos novos que chegaram e/ou se fortaleceram. Aos que não me deixaram sozinha nunca, aos mais preocupados, aos que dividiram as alegrias e dores comigo: Meu mais sincero muito obrigada, de coração! Vocês sabem quem são!

As minhas sempre amigas são joseenses e curitibanas e as que estão mais longe ainda, as biólogas, engenheiras, administradoras, advogadas e as igualmente pós graduandas, com as quais sempre continuei contando e recorrendo, e que apesar da distância, estavam sempre tão presentes e contribuindo assuntos profissionais, intelectuais ou de distração, compartilhando os mesmos problemas, soluções, inseguranças e realizações dessa jornada.

Comentei com alguns que ficou complicado para eu fazer os agradecimentos dessa vez - a lista aumentou. Fiquei em uma situação difícil para fazer um parágrafo especial para cada um, ou mesmo para cada grupo, citando todos os nomes – e nesse momento então eu posso dizer que valeu a pena e já deu certo, de ter tanta gente na minha história. Se eu quisesse citar todos os nomes e/ou grupos e coisas marcantes, eu escreveria facilmente mais umas três páginas. Serei profissional, racional, prática (engenharia ensinou) e apenas reafirmo que quem participou o foi importante por pelo menos um período, saberá ao ler.

E aos meus pais e minha irmã. Minha base, meus exemplos de persistência, humildade e boa conduta, meu apoio e amor incondicional. Minha irmã, que virou uma grande empreendedora nesses últimos anos e também me mostra a importância de se insistir e crescer sempre. Obrigada por sempre me apoiarem incondicionalmente, por estarem sempre tão presentes e apoiarem as minhas escolhas nesse período, pelo variado suporte. Por entenderem minha ausência. Obrigado é pouco para mostrar toda a gratidão que tenho por vocês. Eu amo muito vocês!

Por fim, preciso reconhecer e agradecer pelos meus privilégios. Certos fatores facilitadores para que hoje eu alcançasse essa formação. Que eu possa devolver esse investimento da melhor maneira, tanto para o meu país, para como essas pessoas e instituições envolvidas na minha caminhada até aqui.

*“Ain't it hard keeping it so hardcore?”*

Obrigada!

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”

(John F. Kennedy)

## RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) descartados diariamente devem ser depositados e tratados de maneira ambientalmente segura. O aterro sanitário é uma alternativa para tal destino apropriado, onde os resíduos são acumulados continuamente contando com princípios de engenharia, que garantem segurança ambiental e social, aliada a um bom custo benefício. Nessa deposição, ocorrem processos físicos, químicos e biológicos, que culminam na biodegradação de resíduos sólidos urbanos. A degradação anaeróbia ocorre impulsionada por processos microbianos realizados por um consórcio complexo de micro-organismos, integrada por fases onde se destacam diferentes processos. Os produtos finais de degradação em aterros sanitários são basicamente biogás e lixiviados, que podem ser caracterizados e trazer informações sobre as fases biodegradativas. As nanopartículas vêm aparecendo de maneira crescente em novos produtos, o que atrai a atenção da comunidade científica devido as propriedades desconhecidas destes materiais, tais como o ciclo de vida e a interação com os organismos do meio. Os resíduos sólidos urbanos, por exemplo, podem apresentar essas nanopartículas, que, aterradas em aterros sanitários, se comportam ainda de maneira pouco conhecida na ciência, podendo influenciar os processos de biodegradação. As nanopartículas de prata (NPAg) já são citadas em outros estudos por seus efeitos microbicidas, mas ainda existe falta de investigações da influencia do seu comportamento em resíduos em decomposição. O objetivo desse trabalho foi verificar o comportamento da biodegradabilidade dos resíduos e as possíveis relações com a interferência ou não de diferentes concentrações das nanopartículas de prata, dentro de reatores pilotos simuladores de aterro sanitário. Para isso, foram realizados testes preliminares de atividade metanogênica e a posterior instalação, operação e monitoramento de lisímetros simuladores de aterro sanitário (2 m de altura x 200 mm de diâmetro), com composição de resíduos sólidos urbanos seguindo padrões nacionais. Além disso, foram realizados testes de toxicidade com *Daphnia magna* e testes de dissolução de nanopartículas de prata em lixiviados sintéticos. Para os reatores pilotos, as concentrações de 50, 150 e 450mg NPAg/kg sólidos foram adicionadas além de um branco. Foram feitas coletas semanais e quinzenais do lixiviado e biogás resultante, com avaliação de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Os resultados evidenciaram a instabilidade das nanopartículas de prata, a elevada toxicidade desses lixiviados e a diminuição da diversidade microbiológica com o aumento da concentração adicionada. A remoção da matéria orgânica ocorreu para todos os pilotos, bem como a produção de AGV na fase intermediária, e a correlação dos demais parâmetros físico-químicos não foi proporcional ou estatisticamente significativa entre os diferentes reatores com diferentes concentrações de nanopartículas de prata. Em um aspecto geral, concluiu-se que os reatores pilotos em 18 meses não atingiram a metanogênese (não houve produção de metano > 10%), com características predominantemente encontradas em lixiviados novos, em fases de fermentação e acidificação, independentemente da concentração de NPAg adicionada.

**Palavras-chave:** Resíduos sólidos urbanos, nanopartículas de prata, atividade metanogênica, lixiviado, lisímetro, aterro sanitário.

## ABSTRACT

The municipal solid waste discarded daily must be disposed and treated in an environmentally safe manner. Landfill is an appropriate alternative, in which the solid waste is continuously accumulated using engineering principles that guarantee environmental and social safety, allied with a good cost-benefit. In this deposition, physical, chemical and biological processes occur, culminating in the biodegradation of municipal solid waste. Anaerobic degradation is driven by microbial processes performed by a complex consortium of microorganisms, separated by phases where different processes emerge. The final products of degradation in landfills are biogas and leachates, which can be characterized, giving information about the biodegradable phases. Nanoparticles have been increasingly appearing in new products, attracting the attention of the scientific community due to the unknown properties of these materials, such as their life cycle and their interaction with environmental organisms. Solid urban waste, for example, can contain these nanoparticles, but their long-term behavior in landfills is still largely unknown, as well as their influence in the biodegradation processes. Silver nanoparticles (NPsAg) have already been mentioned in other studies due to their microbicidal effects, but there is still a lack of investigation of their influence on decaying solid waste. The aim of this work was therefore to verify the behavior of urban solid waste biodegradation and its interaction with different concentrations of silver nanoparticles in pilot reactors simulating landfill. For this, preliminary tests of methanogenic activity and subsequent installation, operation and monitoring of landfill simulator lysimeters (2 m high x 200 mm diameter) were carried out, with the composition of urban solid waste following national standards. In addition, *Daphnia magna* toxicity tests and nanoparticle dissolution tests were performed on synthetic leachates. For the pilot reactors, concentrations of 50, 150, and 450 mg NPsAg / kg solids were added, and compared to a control test (no NPsAg addition). Leachate and biogas samples were collected either weekly or biweekly and physical, chemical, and biological parameters were evaluated. The results showed instability of the silver nanoparticles, high toxicity of the leachates, and decrease of the microbiological diversity with the increase of the added concentration. The removal of organic matter occurred for all pilots, as well as the production of volatile fatty acids (VFA) in the intermediate phase. The correlation of the other physico-chemical parameters was not proportional or statistically significant between the pilot reactors with different concentrations of nanosilver. In general, it can be concluded that the pilot reactors did not reach methanogenesis (no methane production > 10%) during the 18 months of operation, with characteristics predominantly found in new leachates, on fermentation and acidification phases, despite of the concentration of NPsAg added.

**Keywords:** Urban solid waste, silver nanoparticles, methanogenic activity, leachate, lysimeter, sanitary landfill.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas da degradação anaeróbia dos componentes orgânicos .....	41
Figura 2 - Fluxograma com as principais etapas da pesquisa.....	56
Figura 3 - Ilustração do Sistema AMPTS utilizado.....	60
Figura 4 - Esquema dos lisímetros com as principais partes para operação e monitoramento.	65
Figura 5 - Reatores Pilotos utilizados nesse estudo.....	67
Figura 6 - Principais etapas envolvidas no estudo de dissolução das NPAg.....	69
Figura 7 - Equipamento utilizado para determinação de AGV (Cromatógrafo a gás HP 5890 Series II) .....	76
Figura 8 - Produção de metano para diferentes tipos e concentrações de nanopartículas de prata. ....	79
Figura 9 - Produção de metano acumulada para diferentes concentrações de nanopartículas de prata. ....	80
Figura 10 - Produção de metano para seis diferentes concentrações de NPAg_PVA.....	82
Figura 11 - Metano total acumulado para as diferentes concentrações de NPAg.....	83
Figura 12 - Produção de metano por massa de sólidos voláteis do substrato (NL/gSV) .....	84
Figura 13 - Nanopartículas de Prata utilizadas nos experimentos (A - nanopartículas em pó com sílica, B - NP de Prata no meio aquoso e C - NPAg em PVA como estabilizante) .....	86
Figura 14 - Espectro de excitação obtido por UV-Vis para NPAg_PVA. ....	89
Figura 15 - Dados do monitoramento qualitativo dos gases avaliados, ao longo do tempo, para os quatro reatores pilotos.....	91
Figura 16 - Dados ao longo do tempo do monitoramento de H <sub>2</sub> S (ppm).....	94
Figura 17 - pH e Alcalinidade registrada para todos os reatores pilotos ao longo do tempo ...	97
Figura 18 - Perfil do comportamento dos ácidos graxos voláteis gerais para os quatro reatores pilotos .....	98
Figura 19 – Monitoramento ao longo do tempo dos ácidos butírico, isobutírico, valérico e isovalérico.....	99
Figura 20 - Gráficos de DQO, COT, STV e ST ao longo do tempo, comparando os quatro RP. ....	100
Figura 21 - Resultados mensais para NTK (mg.L <sup>-1</sup> ) para os quatro reatores pilotos .....	102

Figura 22 - Resultados da análise iônica dos lixiviados dos reatores piloto ao longo do tempo .....	104
Figura 23 - Resultados das medições da prata iônica .....	106
Figura 24 – Monitoramento dos metais pesados nos lixiviados dos reatores.....	107
Figura 25 - Principais filos encontrados nas amostras do estudo .....	114
Figura 26 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP1, Branco, ao longo do tempo .....	115
Figura 27 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP2, com 50 mg.Kg <sup>-1</sup> , ao longo do tempo .....	116
Figura 28- Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP3, com 150 mg.Kg <sup>-1</sup> , ao longo do tempo. ....	117
Figura 29 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP4, com 450 mg.Kg <sup>-1</sup> , ao longo do tempo. ....	118
Figura 30 - Evolução da [Ag] dissolvida, liberada e medida por ICP-MS, para todos os meios testados. Todas as experiências foram realizadas em triplicatas e são relatados como concentração média ± desvio padrão.....	123
Figura 31 - Evolução da [Ag] dissolvida, liberada e medida por ICP-MS, para todos os dois lixiviados sintéticos, comparando por concentração de NPAg. Todas as experiências foram realizadas em triplicatas e são relatados como concentração média ± desvio padrão.....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais etapas e respectivos agentes microbianos .....	41
Tabela 2 - Caracterização da fração orgânica e valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSUDp. ....	59
Tabela 3 - Ensaio com os diferentes tipos, tamanho e concentrações de nanopartículas de prata .....	63
Tabela 4 - Caracterização dos resíduos sólidos não orgânicos adicionais nos reatores pilotos	66
Tabela 5 - Composição da formulação dos lixiviados sintéticos utilizados .....	68
Tabela 6 - Métodos analíticos e frequência das análises .....	75
Tabela 7- Programação de temperatura utilizada para análise de AGV .....	76
Tabela 8 - Tipos de nanopartículas e principais parâmetros de caracterização.....	87
Tabela 9 - Valores iniciais e finais (Mês 1 e Mês 18), em mg.L <sup>-1</sup> (exceto pH), seguidos por Desvio Padrão (DP) entre as semanas para o mês, para diferentes parâmetros avaliados nos quatro reatores piloto.....	96
Tabela 10 - Abundância relativa geral dos reinos encontrados para todas as amostras .....	112
Tabela 11 - Ocorrências físico-químicas e biológicas para os quatro reatores pilotos.....	119
Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão de CE 50, 48 % para amostras de lixiviados ...	128
Tabela 13 - Correlação de variáveis físico-químicas e CE 50,48 h.....	130

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AGV - Ácidos Graxos Voláteis

AME - Atividade Metanogênica Específica

AMPTs - *Automatic Methane Potential Test System*

APHA - *American Public Health Association*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

ATP - Adenosina trifosfato

ATSDR - *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

BMP - *Biochemical methane potencial*

CASAN - Companhia Catarinense de Aguas e Saneamento

CCE - Centro para Conservação e Energia

CE - Concentração de Efeito

CH<sub>4</sub> - Metano gasoso

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> - Acetato

Cl<sup>-</sup> - Cloreto

CL - Concentração Letal

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COMCAP - Companhia de Melhoramentos da Capital

COT - Carbono Orgânico Total

COV - Carga orgânica volumétrica

DBO<sub>5</sub> - Demanda bioquímica de oxigênio

DH - Diâmetro hidrodimérico

DLS - Dynamic light scattering

DNA - Ácido desoxirribonucléico (sigla do inglês *deoxyribonucleic acid*)

Dmédio - Diâmetro médio das partículas

DQO<sub>t</sub> - Demanda química de oxigênio total

DQO<sub>s</sub> - Demanda química de oxigênio solúvel

DTC lab - *Drug Theoretics and Cheminformatics Laboratory*

EPS - Substâncias polimérica extracelulares

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto  
FISH - Hibridização Fluorescente In Situ  
FORSUDp - Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos Padronizada  
H<sub>2</sub>S - Sulfeto de Hidrogênio  
HPLC - *High Performace Liquid Chromatography*  
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICM-MS - *Inductively coupled plasma mass spectrometry*  
Kcal/m<sup>3</sup> - Kcal por metro cubico  
LABTOX - Laboratório de Toxicologia  
LARESO - Laboratório de Resíduos Sólidos  
LIMA - Laboratório Integrado do Meio Ambiente  
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia  
MJ/m<sup>3</sup> - Megajoule por metro cubico  
MEV - Microscopia eletrônica de varredura  
NaOH - Hidróxido de Sódio  
NH<sub>3</sub> - Amônia não ionizada  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N - Nitrogênio amoniacal  
Nm - nanômetro  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Nitrito  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Nitrato  
NPs - Nanopartículas  
NPsAg - Nanopartículas de Prata  
N<sub>2</sub> - Nitrogênio gasoso  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - Nitrito  
NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N - Nitrito expresso como nitrogênio  
NTK - Nitrogênio total kjeldahl  
NT - Nitrogênio total  
O<sub>2</sub> - Oxigênio Gasoso  
OD - Oxigênio dissolvido  
ORP - Potencial Redox  
pH - Potencial hidrogeniônico  
PHB - Polihidroxibutirato

PO<sub>4</sub>-P - Fosfato expresso como fósforo

PPGEA - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

PS - Polissacarídeos

Pt - Fósforo total

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - Fosfato

PT - Proteínas

PTV - Percentual de troca volumétrica

PVA - Acetato de Polivinilo

Pz / Pζ - Potencial Zeta

qPCR - Reação em cadeia da polimerase, quantitativo, em tempo real (sigla do inglês *realtime quantitative polymerase chain reaction*)

RNA - Ácido ribonucleico (sigla do inglês *ribonucleic acid*)

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

RP - Reator Piloto

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SM - *Standard Methods*

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfato

SSF - Sólidos suspensos fixos

SST - Sólidos suspensos totais

SSV - Sólidos suspensos voláteis

SSV/SST - Proporção sólidos suspensos voláteis e sólidos suspensos totais

T - Temperatura

TCO - Taxa de consumo de oxigênio

TCO<sub>E</sub> - Taxa de consumo de oxigênio específica

TRH - Tempo de retenção hidráulica

TRS - Tempo de retenção de sólidos

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

USEPA - *United States Environment Protection Agency*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	22
1.2	HIPÓTESES.....	26
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>28</b>
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS .....	28
<b>3.1.1</b>	<b>Definições, características e dados quali-quantitativos.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Aterro sanitário .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Biogás de aterro sanitário.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Lixiviado de aterro sanitário .....</b>	<b>36</b>
3.2	PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	37
<b>3.2.1</b>	<b>Degradação anaeróbia e aspectos biofísico-químicos.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Comunidade microbiana em aterros sanitários .....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Atividade metanogênica específica .....</b>	<b>44</b>
3.3	NANOPARTÍCULAS.....	47
<b>3.3.1</b>	<b>Nanopartículas em resíduos sólidos urbanos e nanoresíduos .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Nanopartículas de prata .....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Toxicidade de nanopartículas em lixiviados de aterro sanitário .....</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>
4.1	PROTOCOLO EXPERIMENTAL .....	57
<b>4.1.1</b>	<b>Ensaio preliminares: atividade metanogênica específica e biodegradabilidade</b>	<b>57</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Caracterização das nanopartículas de prata .....</b>	<b>64</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Reatores pilotos simuladores de aterro sanitário .....</b>	<b>64</b>

4.1.4	<b>Inserção das nanopartículas de prata nos resíduos sólidos</b> .....	<b>67</b>
4.1.5	<b>Dissolução de nanopartículas de prata em lixiviados sintéticos</b> .....	<b>68</b>
4.1.6	<b>Toxicidade dos lixiviados com nanopartículas de prata</b> .....	<b>70</b>
4.2	PROTOCOLO OPERACIONAL E ANALITICO DOS REATORES PILOTO.....	71
4.2.1	<b>Operação e monitoramento dos lisímetros</b> .....	<b>71</b>
4.2.2	<b>Amostragens e análises físico-químicas</b> .....	<b>73</b>
4.2.3	<b>Amostragem e análise microbiológica</b> .....	<b>76</b>
4.3	TRATAMENTO DOS DADOS.....	77
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>79</b>
5.1	ENSAIOS PRELIMINARES: ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA ....	79
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	85
5.3	MONITORAMENTO DOS LISÍMETROS.....	90
5.3.1	<b>Monitoramento gasoso</b> .....	<b>90</b>
5.3.2	<b>Monitoramento das variáveis físico-químicas</b> .....	<b>95</b>
5.3.3	<b>Análise estatística</b> .....	<b>110</b>
5.3.4	<b>Análise microbiológica</b> .....	<b>111</b>
5.4	DISSOLUÇÃO DE NANOPRATA.....	122
5.5	TOXICIDADE DOS LIXIVIADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA ....	127
5.6	ASPECTOS GERAIS.....	132
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>139</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE A</b> – Quadros de estatística descritiva dos parâmetros avaliados para os quatro reatores piloto.....	<b>162</b>
	<b>APÊNDICE B</b> – Tabelas de correlações paramétricas (em azul) e não paramétricas (em amarelo) para todos os reatores pilotos.....	<b>166</b>
	<b>ANEXO A</b> - Ficha de informação do produto utilizado nos Reatores Pilotos. ....	<b>170</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos constituem-se de resíduos nos estados sólido e semissólido resultantes das atividades humanas tais como industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, incluindo ainda os lodos de estações de tratamento e líquidos que não possam ser lançados na rede pública de esgoto (NBR 10.004:2004). Uma vez que não apresentam mais utilidade necessitam ser tratados e/ou dispostos adequadamente. Atualmente existem diversas formas de tratamento e disposição dos resíduos sólidos urbanos, que são escolhidas em função de custo, da área disponível e da necessidade do município, dentre outros aspectos.

No Brasil, o método mais utilizado para tratamento e disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é o de aterros sanitários. Isto se deve, também, ao fato do método apresentar certa simplicidade na execução e operação e, conseqüentemente, relativamente baixos custos (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006). Porém, os aterros não podem ser vistos como simples local de armazenamento, pois se torna indispensável a otimização de projetos e a aplicação de metodologias operacionais capazes de assegurar, de modo estável, a evolução dos processos de degradação e estabilidade geotécnica do aterro. Assim, entende-se como aterro o local onde os resíduos são dispostos de forma controlada no solo. Uma vez depositados, os resíduos se degradam naturalmente por via biológica até a mineralização da matéria biodegradável, em condições fundamentalmente anaeróbias (MONTAÑO et al., 2012).

Os resíduos sólidos urbanos são acumulados continuamente nos aterros, onde a matéria orgânica é biodegradada por micro-organismos pelo processo de fermentação anaeróbia, o que resulta lixiviados e biogás (GARCILASSO et al., 2009). Esses processos de decomposição e biodegradação, pelos quais os resíduos passam, incluem uma série de processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. As relações entre parâmetros envolvidos nessas etapas têm sido explorados em alguns estudos (BAREITHER et al., 2013; REDDY et al., 2011; SONG et al., 2015), porém ainda restam dúvidas, uma vez que todos esses processos podem apresentar diferenças de acordo com as características dos resíduos

(FEI; ZEKOS; RASKIN, 2015). O lixiviado, um dos produtos da decomposição dos RSU nos aterros sanitários, pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos, metais potencialmente tóxicos e outros contaminantes (LUO et al., 2014; RENOUE et al., 2008).

Já o biogás, mistura gasosa composta principalmente por dióxido de carbono e metano, possui características (tanto qualitativas como quantitativas) diretamente relacionadas ao tipo do substrato em decomposição, bem como ao tempo e forma de operação da disposição dos resíduos no aterro (BERNAT et al., 2015). A produção acumulada de biogás e a taxa de produção são bons indicadores do processo de estabilização de resíduos em aterros sanitários (YANG et al., 2013).

No intuito de conhecer melhor o funcionamento de aterros de RSU, células experimentais representam uma técnica bastante interessante, pois permitem obter parâmetros para projetos, dimensionamento, construção e monitoramento de aterros. Os chamados lisímetros são feitos com o intuito de simular o comportamento de uma célula de aterro sanitário, entendendo todas as reações que ocorrem em seu interior sob condições controladas (MONTEIRO et al., 2006; SILVA, 2012).

A nanotecnologia é uma área em grande expansão e traz consigo uma série de inovações e benefícios, entre elas, a vasta exploração de nanopartículas, com suas propriedades capazes de melhorar e enriquecer muitos bens de consumo manufaturados (BARTON et al., 2015). Mas junto com isso, há também o desconhecimento e a preocupação sobre os potenciais riscos dessas partículas e seus impactos em diferentes sistemas no meio ambiente, tanto na ecotoxicologia como na saúde humana, discutido criticamente por diversos autores (JU-NAM e LEAD, 2008; BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA et al., 2009; STANLEY, 2014; ROY et al., 2014; BOUR et al., 2015; DWIVEDI et al., 2015; CANESI et al., 2015). É provável que, da mesma forma que os nanomateriais tenham remodelado muitas facetas modernas da ciência e da engenharia, de modo semelhante, eles potencialmente podem exercer efeitos crescentes sobre a sociedade por meio de imprevistos – com a possibilidade de impactos na saúde e no meio ambiente. Esses novos nanomateriais acabam

por gerar nanoresíduos, um termo da atualidade que ainda tem sua definição em discussão (BOLDRIN et al., 2011; BSI, 2007; MARCOUX et al., 2013) e pouco estudado. Assim, esses novos materiais podem representar novas formas de desafios às atuais abordagens de gestão de resíduos.

Estes, sob condições biológicas ou ambientais, podem apresentar diversos efeitos de aglomeração, agregação, e revestimento de biomoléculas, ainda desconhecidos, que regulam as propriedades sua toxicidade (LYNCH et al., 2014). As nanopartículas de prata (NPsAg), por exemplo, são amplamente utilizadas em diversos produtos (tecidos, cosméticos, embalagens, superfícies e usos na medicina), por conta de sua atividade microbicida (KIN et al. 2007; RAI et al., 2009). Considerando estes aspectos, o estudo da comunidade microbiana é de particular interesse, uma vez que pode levar ao aperfeiçoamento de projetos e ao aumento de sua eficiência (SILVEIRA e MONTEGGIA, 2000). Pode-se, também, avaliar a influência de condições extremas de operação, presença de agentes tóxicos e utilização de diferentes modelos de biorreatores sobre a eficiência de tratamento por meio do estudo dos diferentes grupos tróficos microbianos participantes do processo (GÓMEZ e TORRES, 2000; SOLERA et al., 2001).

Avanços no desenho e conseqüente desempenho de biorreatores têm sido possíveis por meio da compreensão da ecologia e fisiologia dos diferentes grupos de micro-organismos responsáveis pelas reações de transformação de compostos nos sistemas de tratamento (GARCIA et al., 2000). A evolução de técnicas da biologia molecular facilitou a caracterização direta de micro-organismos. Em conseqüência, muitos processos biotecnológicos sofreram enormes avanços em relação ao conhecimento dos agentes microbianos. Testes sobre a atividade microbiana potencial de amostras de sistemas de tratamento são amplamente utilizados e possuem um enorme valor para estudar diferentes grupos fisiológicos envolvidos nos processos biológicos, notadamente para avaliar a digestão anaeróbia metanogênica de resíduos (DOLFING e BLOEMEN, 1985; SORENSEN e AHRING, 1993).

Essa potencial expansão de desenvolvimento de novas abordagens, inter-relacionando áreas de conhecimento, pode ser significativa para a avaliação de nanomateriais, considerando

que ainda existe escassez de dados disponíveis e baixa adequação dos protocolos experimentais, o que impede a avaliação global do risco (GAJEWICZ, 2012). Nesse contexto, essa pesquisa tem o intuito de buscar entender a influência de nanopartículas de prata ao longo do tempo dentro de lisímetros simuladores de aterro sanitário, a fim de compreender possíveis interferências sobre a evolução do processo de biodegradação dos resíduos sólidos urbanos, considerando a inter-relação de parâmetros físicos, químicos e biológicos.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A população humana tem colocado uma enorme pressão sobre os produtos de consumo. Para satisfazer as necessidades sempre crescentes da sociedade, a nanotecnologia tem produzido materiais e produtos na escala que varia entre 1 e 100 nanômetros e têm beneficiado distintos segmentos, tais como, alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional (KLAINÉ et al., 2008; YI CUI, 2001). Estes compostos têm despertado interesses crescentes, pois além de utilizar materiais e sistemas cujos componentes apresentam propriedades físicas, químicas e/ou biológicas significativamente novas, geram também expectativas em relação aos impactos que os materiais nanoestruturados podem causar na qualidade de vida e no meio ambiente. Estas novas propriedades oferecem a possibilidade de compreender novos fenômenos que podem ser utilizados à escala microscópica e macroscópica tais como, maior dureza, resistência, eficiência, luminosidade entre outros.

A produção anual estimada de materiais que contêm substâncias em nanoescala saltou de 1.000 toneladas em 2004 para 5.000 atualmente, com a perspectiva de que a marca de 100.000 toneladas seja atingida na próxima década. Estes números indicam a inevitável exposição humana e ambiental aos nanomateriais já presentes em inumeráveis produtos (The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010). A crescente produção e aplicação de nanomateriais tem provocado a ampla discussão sobre os riscos potenciais destes materiais ao ambiente e à saúde humana (SEATON et al., 1995). O desenvolvimento da nanotecnologia está à frente da avaliação dos

seus impactos sobre o meio ambiente, plantas, animais e seres humanos, além disso, no momento os dados disponíveis são variados e contraditórios (OBERDÖRSTER, 2004). A reflexão a respeito desta questão é bastante pertinente, uma vez que, além das inúmeras perspectivas oriundas do desenvolvimento de uma gama de novos materiais, há o potencial risco de contaminação ambiental, dadas as características intrínsecas das nanopartículas, como tamanho, área superficial e capacidade de aglomeração/dispersão, as quais podem facilitar a translocação destas pelos compartimentos ambientais e ocasionar, de forma acumulativa, danos à cadeia alimentar (KOLESNICHENKO et al., 2008).

Estes aspectos justificam a importância da investigação sobre a disponibilidade, degradabilidade e toxicidade dos nanomateriais (QUINA, 2004). A crescente produção de nanocompósitos tais como cerâmicas, catalisadores, filmes, ligas metálicas, nanoeletrônica, biotecnologia e tintas podem aumentar a disponibilidade desses materiais nos compartimentos ambientais, intensificando a exposição dos organismos vivos a eles, e dessa forma, aumentando o risco de contaminação. O uso de NP de óxido de cobre em tintas anti-incrustantes para a pintura de cascos de barcos é uma importante técnica e fonte de contaminação dos ecossistemas aquáticos, sendo que a decomposição destas tintas pode disponibilizar cobre tanto na forma iônica solúvel quanto de NP (SAISON et al., 2010).

A ampla aplicação de produtos com nanopartículas de prata leva a um aumento da preocupação sobre os seus impactos no meio ambiente (BENN; WESTERHOFF, 2008; KAEGI et al., 2011). Os produtos contendo essas NPs acabarão por entrar nos aterros (BLAISE et al., 2008; KIM et al., 2007; MUELLER; NOWACK, 2008). Assim, elas provavelmente estão presentes no lixiviado causando impacto em seu tratamento, o que em grande parte é desconhecido. Além disso, permanecem dúvidas sobre a maneira eficiente para remover essas nanopartículas de efluentes industriais e estações de tratamento de esgoto. Pesquisas recentes sugerem que algumas nanopartículas não são retidas nas estações de tratamento e são descarregadas em corpos de água naturais. Estas nanopartículas podem permanecer no ambiente por longos períodos de tempo, o que pode ser potencialmente tóxico para a vida aquática (OBERDÖRSTER, 2004; VELZEBOER et al., 2008).

Por consequência, devido à elevada produção e a recente aplicação do material em produtos utilizados no cotidiano como baterias, cosméticos e lubrificantes, provavelmente este material já esteja atingindo o meio ambiente de diferentes formas entre elas os resíduos sólidos urbanos (RSU). As nanopartículas de prata estão sendo estudadas uma vez que possuem uma ampla gama de aplicações, como no combate microbiano, biomarcação e até no tratamento de câncer.

A atividade antibacteriana de espécies de prata é conhecida desde a antiguidade (GUPTA; SILVER, 1998; SHRIVASTAVA et al., 2007) e demonstrou-se que, a baixas concentrações, a prata não é tóxica para as células humanas (PAL; TAK; SONG, 2007). Ambos os íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) e as NPsAg têm mostrado excelentes propriedades antimicrobianas (CHOI et al., 2008; KENNEDY et al., 2010; KIM et al., 2010; ROGERS et al., 2008), além de que na concentração de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de NPAg (tamanho médio de cerca de 14 nm) já relatou-se que inibiu nitrificantes e o crescimento bacteriano em 86% (YANG; GUO; HU, 2013).

As experiências prévias dos grupos de pesquisa do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, que possam estar relacionadas com o tema da tese em questão, foram devidamente consideradas. O grupo de pesquisa no qual essa pesquisa ocorreu – LARESO (Laboratório de Pesquisas em Resíduos Sólidos) vem desenvolvendo diversos estudos relacionados aos resíduos sólidos urbanos, incluindo pesquisas que incluem desde estudos de caso com as alternativas de tratamento e disposição dos resíduos, até diversas investigações com os produtos de sua decomposição (lixiviados e biogás). A utilização de lisímetros também já foi concebida, Restrepo (2013) estudou a determinação da taxa de transferência de elementos-traços (Cr, Cu, Pb, Ni e Cd) contidos nos resíduos sólidos urbanos para o lixiviado, que foi coletado de lisímetros pilotos.

Ademais, tanto no LARESO como em outros laboratórios, vem crescendo a aplicação de técnicas moleculares para ampliar a investigação de diferentes pesquisas. Maia (2015) estudou a comunidade microbológica de lagoas anaeróbicas de um aterro sanitário em escala real, avaliando o desempenho desse sistema de tratamento biológico para lixiviado, envolvendo o monitoramento de variáveis físico-químicas, ensaios de toxicidade e ensaios moleculares das frações líquidas afluentes e efluentes. Existem também pesquisadores atuando na parte da nanotecnologia, incluindo desde sínteses até a toxicidade das mesmas,

como o LABTOX, Laboratório de Toxicologia Ambiental, onde também foi realizada parte dessa pesquisa. O intercâmbio de informações e a colaboração interlaboratorial favoreceu o desenvolvimento dessa pesquisa.

A maioria dos estudos com nanopartículas de prata foram conduzidos sob condições aeróbicas, resultando na liberação de íons  $\text{Ag}^+$  devido à dissolução de prata oxidativa (LIU; HURT, 2010; LIU et al., 2010; LUO et al., 2014; ZENG et al., 2019). Sob condições anaeróbicas, no entanto, não foram encontrados até então estudos com diferentes concentrações, e não se sabe como essas nanopartículas em diferentes cenários podem afetar a digestão anaeróbia em aterros sanitários (YANG et al., 2012b; YANG; GUO; HU, 2013).

E por fim, a existência de relatos da potencial interferência de nanopartículas de prata na atividade microbiana, e, mais especificadamente, de estudos da inibição da metanogênese por NPsAg (YANG et al., 2012a, 2012b, 2013), levanta questões relacionadas com a potencial liberação de íons de prata (oriundos das nanopartículas) em operações de aterros sanitários, e assim pode-se fazer indagações de como a inserção de diferentes concentrações de nanopartículas de prata podem influenciar os mecanismos de degradação anaeróbia e atividade metanogênica de resíduos sólidos urbanos, bem como nas características dos compostos resultantes da degradação anaeróbia. Visando o cenário atual, de crescente uso de nanopartículas em diferentes setores, e o desconhecimento de possíveis impactos futuros no meio ambiente, essa pesquisa visa contribuir com essa problemática, ajudando a elucidar o comportamento de nanopartículas em resíduos, para que se possa entender melhor a dinâmica dessas partículas em aterros sanitários, bem como sua influência na atividade metanogênica.

## 1.2 HIPÓTESES

As hipóteses da tese são apresentadas a seguir:

- (1) As nanopartículas de prata alteram os mecanismos de biodegradabilidade dos resíduos urbanos, de acordo com diferentes concentrações, alterando parâmetros físicos, químicos e biológicos.
- (2) As nanopartículas de prata afetam micro-organismos relacionados as etapas da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos.
- (3) As nanopartículas de prata passam por lixiviação e possíveis transformações, como dissolução e agregação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a influência de nanopartículas de prata na biodegradabilidade de resíduos sólidos urbanos em reatores pilotos simulando um aterro sanitário (lisímetro), considerando a influência nas fases de biodegradação, com a avaliação das variáveis físicas, químicas e biológicas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar o comportamento da biodegradabilidade dos resíduos e as possíveis relações com a interferência de diferentes concentrações das nanopartículas de prata.
- Avaliar as fases de degradação, relacionada a diferentes concentrações de nanopartículas de prata de cada reator piloto.
- Analisar a qualidade do lixiviado e a emissão do biogás, ao longo do monitoramento dos reatores pilotos, estudando e comparando as alterações ao longo do tempo.
- Estudar a dissolução de nanopartículas de prata em meio líquido e simulando lixiviado.
- Analisar a toxicidade de lixiviados contendo nanopartículas de prata.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

A fundamentação teórica está estruturada com o objetivo de fornecer embasamento científico para a presente tese. Esse tópico baseou-se em revisão bibliográfica baseada na estruturação dos principais temas inclusos no projeto da tese. Inicialmente, uma breve abordagem ao tema mais abrangente, os resíduos sólidos urbanos, bem como um enfoque aos aspectos relacionados a sua degradação e aos produtos resultantes da mesma: o biogás e o lixiviado. A atividade metanogênica específica, o estudo molecular da microbiota respectiva ao tema e particularidades relacionadas também se apresentam como embasamento para as futuras discussões. A pesquisa está relacionada com a nanotecnologia, então está apresentado também uma contextualização na área, com ênfase nas nanopartículas de prata. Assim, procura-se abordar as questões principais da tese proposta, de estudos relacionados aos temas anteriores, que impulsionaram e motivaram as hipóteses dessa pesquisa.

#### **3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS**

##### **3.1.1 Definições, características e dados quali-quantitativos**

De acordo com a norma brasileira NBR 10.004 (2004), editada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origens industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. A mesma norma define classes distintas para resíduos, de acordo com sua periculosidade: Classe I – Resíduo Perigoso – resíduo que apresenta periculosidade quanto à saúde pública ou ao meio ambiente segundo características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade; Classe II A – Resíduo Não Inerte – resíduo que apresenta propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

Classe II B – Resíduo Inerte – resíduo que por contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada não tiver nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (NBR 10.004:2004).

Além dos resíduos sólidos serem classificados de acordo com sua origem ou de acordo com sua periculosidade, existem outras maneiras de se classificar os resíduos, como sua composição química (orgânico e inorgânico) e/ou características físicas (teor de umidade, composição gravimétrica, peso específico, compressibilidade, dentre outros). Para Monteiro (2001) as características a serem apresentadas nos resíduos sólidos variam segundo alguns indicadores sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos, ou seja, as comunidades apresentam diferenças entre si que vão refletir na composição física dos resíduos, aumentando substancialmente as dificuldades nos processos de gestão dos mesmos.

De acordo com a Lei Federal nº 12.305 (BRASIL, 2010), que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos, resíduo sólido está definido como: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. Essa lei estende a responsabilidade sobre a destinação de resíduos sólidos para todos os integrantes da cadeia geradora de resíduos, fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e até os consumidores ficarão responsáveis, junto com os titulares dos serviços de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos, pelo ciclo de vida completo dos produtos, que vai desde a obtenção de matérias-primas e insumos, passando pelo processo produtivo, pelo consumo até a disposição final (BRASIL, 2010). É considerada assim inovadora, por tratar da responsabilidade ambiental compartilhada sobre os resíduos e estabelecer a logística reversa.

Segundo o último Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (2017), a geração total de resíduos aumentou 1% de 2016 para 2017, atingindo um total de 214.868 toneladas diárias de

RSU no país, com a geração per capita com um aumento de 0,48% no mesmo período. Em relação a destinação final adequada desses resíduos, foi registrado um índice de 59,1% do montante anual encaminhado para aterros sanitários (ABRELPE, 2017).

No que diz em respeito as massas de resíduos domiciliares e públicos coletados no ano de 2017, segundo o diagnóstico do manejo de RSU, realizado pelo SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento), a massa recolhida foi de 50,8 milhões de toneladas, que perfazem o indicador médio de coleta per capita brasileiro de 0,95 kg/hab./dia. Extrapolando os valores para todo o país, estima-se o que equivale a 347 kg/hab./ano desses resíduos. Já a massa coletada de resíduos recicláveis foi de apenas 13,7 kg/hab./ano, equivalente a 1,5 milhão de toneladas coletada seletivamente em 2017 (BRASIL, 2017).

Quanto à disposição das 60,6 milhões de toneladas de resíduos coletados em 2017, o diagnóstico aponta que 64,2% foram dispostos em 640 aterros sanitários, 8,1% em 576 aterros controlados e 9,8% em 1.091 lixões. No tocante à disposição final adotada, 2.049 municípios (36,8%) encaminham para aterros sanitários – disposição adequada; e 30,1% encaminham de forma ambientalmente inadequada: 1.067 (19,2%) municípios encaminham para lixões e 607 (10,9%) para aterros controlados, restando então a parcela de 1.847 (33,1%) municípios sem informação (BRASIL, 2017).

A intensa industrialização e a urbanização crescente no Brasil acabam por acarretar problemas de degradação ambiental, que, apesar da consciência da população e das técnicas de valorização e de tratamento dos resíduos, ainda se destacam o acelerado crescimento quantitativo e a multiplicidade qualitativa dos resíduos sólidos urbanos como uma das consequências importantes desse fenômeno, mantendo problemas de gerenciamento desses materiais no Brasil (CASTILHOS JUNIOR et al., 2010). Um ajuste equilibrado entre o meio ambiente e o desenvolvimento, segundo Milaré (2005), é de extrema importância, o que significa considerar os problemas ambientais dentro de um processo contínuo de planejamento, onde as exigências de ambos sejam atendidas, sobretudo observando o inter-relacionamento específico a cada contexto sociocultural, político, econômico e ecológico, em uma dimensão de tempo e espaço.

Fiorentin (2002) ressalta a preocupação em se repensar situações relacionadas aos resíduos, com conscientização ambiental e participação, que incluem todas as fases do processo e todos os segmentos da sociedade: das políticas governamentais aos empresários,

gestores, executores, garis ou catadores, pessoas comuns que assumem sua responsabilidade, na perspectiva de construir um mundo mais saudável e pensando também nas gerações futuras, vislumbrando, portanto, o desenvolvimento sustentável. O gerenciamento integrado de resíduos urbanos tem por objetivo principal propiciar a melhoria ou a manutenção da saúde, isto é, o bem-estar físico, social e mental da comunidade (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003). As chamadas alternativas "fim de ciclo" para os resíduos incluem opções que vão desde a redução da produção, incentivando a reciclagem e reutilização de RSU, até a queima. No entanto, grandes quantidades de resíduos ainda são eliminadas no meio ambiente e a principal alternativa para a deposição de resíduos sólidos urbanos continua a ser o aterro sanitário, uma estrutura que é tecnicamente preparada para a disposição, proteção e decomposição dos resíduos (MACHADO; VILAR; CARVALHO, 2008).

### **3.1.2 Aterro sanitário**

Um dos métodos considerados economicamente viáveis e ambientalmente corretos para a realidade brasileira é a disposição em aterro sanitário. Segundo a NBR 8.419 (1992), aterro sanitário é definido como:

“Técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores se necessário (NBR 8.419:1992, p.1) ”.

No Brasil, diversas cidades ainda possuem uma disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos no solo, compondo um sério problema ambiental e de saúde pública, considerando a possível proliferação de vetores de doenças, geração de gases nocivos, maus odores, riscos de deslizamento em encostas, entupimento dos sistemas de drenagem e, sobretudo, a poluição do solo e das águas superficiais e subterrâneas pelos lixiviados (CASTILHOS JUNIOR et al. 2006; ABNT, 1992). Além disso, Borges e Lima (2000)

destacam que locais inadequados para disposição de resíduos, como os lixões, são também fontes de problemas sociais em função de atraírem pessoas que sobrevivem da catação as quais se instalam nestes locais, agrupando suas famílias e muitas vezes formando comunidades expostas aos perigos citados. Para a destinação em aterros sanitários, a NBR 8.419 (ABNT, 1992) define resíduos sólidos urbanos como os “resíduos sólidos gerados em um aglomerado urbano, excetuando os resíduos industriais perigosos, hospitalares sépticos e de aeroportos e portos”. Além disso, vale ressaltar também a Resolução do CONAMA nº307 (BRASIL, 2002), que restringe a disposição de resíduos da construção civil em aterros sanitários.

De modo geral, consideram-se passíveis de disposição em aterro os resíduos cujos líquidos lixiviados gerados possam sofrer alguma forma de atenuação no solo, seja por processos de degradação, seja por processos de retenção (filtração, adsorção, troca iônica, etc.). Podem-se citar várias vantagens no processo de disposição final dos resíduos sólidos em aterros sanitários. Segundo Castilhos Junior et al. (2003), esta técnica é considerada o método mais utilizado e de menor custo para o tratamento de RSU.

Um aterro sanitário requer certos cuidados, relacionados com medidas de proteção do ambiente local e próximo, tendo em vista a minimização de impacto, considerando vetores da poluição dessa instalação de tratamento, os gases e os importantes volumes de lixiviados gerados (CASTILHOS JUNIOR et al., 2010). Os aterros sanitários modernos incorporam uma série de aspectos de projeto e operação, de modo a minimizar ao máximo os impactos ambientais decorrentes da fase de implantação, operação e encerramento. O aterro sanitário deve constituir-se, entre outros aspectos, de sistema de drenagem superficial, sistema de drenagem e tratamento de lixiviados, impermeabilização inferior e superior e sistemas de drenagem e tratamento de gases (CASTILHOS JR et al., 2003).

No interior de um aterro sanitário, os resíduos diários e água pluvial são as principais “entradas”, bem como o biogás e o lixiviado como as principais saídas (MACHADO et al., 2008). A degradação dos resíduos ocorre basicamente de três maneiras: através da dissolução dos elementos minerais presentes no meio; devido ao carreamento das finas partículas e do material solúvel pela água de percolação; e principalmente em função da bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas, sob influência de mecanismos físicos, químicos e biológicos resultantes da interação entre os componentes oriundos do próprio

resíduo e os agentes naturais (água e micro-organismos). O efeito concomitante de todos esses fenômenos produz os diversos impactos ambientais nas redondezas de um aterro sanitário, tais como a geração de odores, a atração de vetores e principalmente a geração de lixiviado e de biogás (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; CASTILHOS JUNIOR et al., 2006). O conhecimento das propriedades dos resíduos é necessário para avaliar a concepção das medidas de engenharia para o aterro. Dentre essas características pode-se citar: compressibilidade, resistência ao cisalhamento, rigidez, ou condutividade hidráulica.

Estudos mostram que os resíduos sólidos urbanos, mesmo heterogêneos, têm propriedades mecânicas que variam de uma forma consistente e previsível, o que contribui para melhores planejamentos de modelos constitutivos apropriados para os resíduos, e, portanto, para a otimização de projetos de aterros sanitários (DIXON; JONES, 2005). A perda de massa resultante dos processos de biodegradação implica no surgimento de novos espaços vazios nos resíduos e novos assentamentos, que se prolongam por muitos anos, até quando a completa degradação da matéria orgânica é alcançada. O ambiente dentro do aterro é também responsável pela modificação das propriedades de outros componentes menos degradáveis tais como plásticos. Portanto, as alterações das propriedades do RSU tem sido foco de estudo de muitos pesquisadores que trabalham na área (MACHADO; VILAR; CARVALHO, 2008).

As emissões gasosas de um aterro devem ser monitoradas e avaliadas, com o intuito de limitar a libertação de metano ( $\text{CH}_4$ ) e outros compostos orgânicos voláteis. Além de reduzir o potencial de poluição do ar, a estrutura de um aterro é concebida para reduzir a exposição do ar e da água para o RSU. Isto retarda as taxas de biodegradação, e, por conseguinte, aumenta o tempo necessário para a estabilização de aterro e monitorização da contaminação. Um aterro é estabilizado quando lixiviados não são mais um risco de poluição, a produção de gás é insignificante (BORGLIN et al., 2004). Os aterros podem resultar em graves problemas ambientais se não forem devidamente geridos e operados, como por exemplo, os cuidados especiais com a geração de lixiviados e gases (KOMILIS; HAM; STEGMANN, 1999).

As atuais demandas ambientais e regulatórias exigem uma nova abordagem para a gestão municipal de resíduos sólidos urbanos (RSU), incluindo projetos sócio responsáveis, coleta seletiva e destinação final, incluindo a operação de aterros sanitários (REINHART e

AL-YOUSFI, 1996). As características dos RSU desempenham um papel fundamental em muitos aspectos de instalações dos aterros sanitários. A estabilidade geral do aterro é regida por parâmetros de resistência e propriedades físicas, químicas e biológicas dos RSU. Juntamente com isso, essa composição dos resíduos, o que afeta o comportamento geotécnico, é dependente de uma variedade de fatores, tais como o clima, a tecnologia de eliminação, da cultura e dos hábitos da comunidade local. Portanto, é essencial considerar as condições locais e características gerais dos resíduos em questão, incluindo sua degradabilidade, para melhor concepção e estabilidade destas estruturas (MACHADO et al., 2010).

### 3.1.3 Biogás de aterro sanitário

De acordo com a NBR 8.419, o biogás é “uma mistura de gases produzidos pela ação biológica na matéria orgânica em condições anaeróbias, composta principalmente de dióxido de carbono e metano, em composições variáveis” (ABNT, 1992). Suas características variam conforme a composição dos resíduos aterrados e o estágio de decomposição destes. O metano (CH<sub>4</sub>) é o seu principal gás e apesar de ser inodoro, insípido e não tóxico, possui elevado poder calorífico e é um dos responsáveis pelo efeito estufa, com um potencial 28 vezes maior de aprisionamento de calor na atmosfera (potencial de aquecimento global) que o dióxido de carbono (IPCC, 2013; MCT, 2013). Além de ser composto tipicamente de aproximadamente 60% de metano, apresenta cerca de 35% de dióxido de carbono e 5% de uma mistura de outros gases como hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico, monóxido de carbono, amônia, oxigênio, siloxanos e aminas voláteis (PECORA, 2006).

Ocasionalmente, observam-se traços de compostos orgânicos de enxofre, hidrocarbonetos halogenados (PELLERIN et al., 1988) e outros gases que compõem o biogás em menores concentrações e conferem odor desagradável (mercaptanas e compostos de enxofre) e podem ser tóxicos (REICHERT, 2007). A mistura gasosa está saturada com vapor d'água e pode também conter partículas de poeira e siloxanos (WELLINGER & LINBERG, 2000). A decomposição anaeróbia do resíduo disposto em um aterro sanitário é analisada em função do biogás produzido, sendo que a redução do metano emitido para a atmosfera pode ser conseguida pela sua captura, seguido da queima em *flare*. Pode-se também recuperar o

metano como fonte de energia evitando-se assim a queima de quantidade equivalente de combustível fóssil (GARCILASSO et al., 2009).

No aterramento dos resíduos urbanos, a emissão do biogás é um dos problemas ambientais considerados, mas é também um combustível possível de ser coletado e utilizado como fonte de energia, considerando o seu poder calorífico de 14,9 a 20,5 MJ/m<sup>3</sup>, aproximadamente 5.800 kcal/m<sup>3</sup> (MUYLAERT, 2000). Por essas razões os aterros devem possuir sistemas de drenagem de biogás, que evitem sua migração através dos meios porosos do subsolo, sua dispersão aos arredores da vizinhança. O controle destes gases é também fundamental para garantir a estabilidade física dos maciços de resíduos e impedir a formação de bolsões em seu interior, os quais poderão causar explosões ou incêndios locais (GOMES; MARTINS, 2003). A forma de tratamento é a simples queima nos drenos verticais ou sistemas centralizados de queimadores, onde seu potencial energético pode ser aproveitado.

A concepção de aterros sanitários que visam, além do armazenamento correto do resíduo, o aproveitamento do biogás gerado ao longo do tempo, possibilita maior eficiência na produção e captação do metano gerado, por meio de uma rede de drenos de biogás, previamente instalada, que atinja todas as camadas de resíduos (GARCILASSO et al., 2009).

Os fatores que podem influenciar diretamente a produção de biogás em aterros sanitários são diversos, dentre os quais pode-se citar o tipo e quantidade de resíduos depositados, a temperatura e o índice de pluviosidade no local, o teor de umidade na massa de resíduo e no interior do aterro, o grau de compactação do resíduo, a forma construtiva do aterro, especialmente quanto à espessura e material utilizado na cobertura, a idade do aterro, a pressão barométrica, o tamanho das partículas dos subprodutos, pH, temperatura, nutrientes, capacidade tampão e taxa de oxigenação (entrada de ar no aterro) além do estágio dos processos de decomposição dos resíduos (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; CHESF, 1987; CCE, 2000). Pode-se assumir que, sendo o biogás, basicamente metano e gás carbônico, as discussões se restringem às propriedades físico-químicas destes dois componentes, uma vez que os outros gases se apresentam em quantidades muito pequenas, além de dependerem da composição do material digerido. Apesar disso, esses gases presentes em menores

quantidades influenciam na escolha da tecnologia de operação, limpeza e combustão (PECORA, 2006).

### **3.1.4 Lixiviado de aterro sanitário**

O biogás e o lixiviado são os principais produtos resultantes da matéria orgânica biodegradada por micro-organismos pelo processo de digestão anaeróbia, que ocorre continuamente em aterros sanitários, com a acumulação e aterramento dos resíduos sólidos urbanos (GARCILASSO et al., 2009). O lixiviado é o líquido originário da água infiltrada pela cobertura do solo de um aterro sanitário e da água que excede a capacidade de retenção da umidade dos materiais aterrados e percola através massa de resíduos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

Gomes (2009) define lixiviado como sendo o líquido proveniente da umidade natural e da água presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos. O processo básico de formação do lixiviado pode ser resumido da seguinte forma: ao percolar através dos resíduos, a água dissolve componentes orgânicos, inorgânicos e produtos em decomposição, formando um líquido altamente poluente e de complexa composição. A concentração de uma espécie química (compostos orgânicos, elementos-traço e outros), em particular encontrada no lixiviado, depende principalmente da composição e do estágio de decomposição do RSU, da solubilidade daquela espécie química e do pH da amostra (PHILIPS et al., 1994), Segundo Jucá et al. (2006), as características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados variam conforme o tipo de resíduo aterrado, o grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro, profundidade do resíduo aterrado, dentre outros.

O lixiviado originado em aterros sanitários apresenta cor escura e odor forte e sua geração ocorre devido à lixiviação das substâncias presentes na massa de resíduos, resultado dos processos químicos e bioquímicos que ocorrem durante a degradação da matéria orgânica (CHRISTENSEN et al, 1994). Sua composição é bastante variável de aterro para aterro e até

mesmo dentro de um mesmo aterro ao longo do tempo e seu alto potencial poluidor é devido ao contato com a uma massa de resíduos sólidos em decomposição (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000). Antes de ser lançado ao ambiente o lixiviado deve ser coletado e tratado, mas também pode ser recirculado para o próprio aterro e interferir positivamente na decomposição dos resíduos e na produção de biogás (BORGES & LIMA, 2000).

O volume de lixiviado gerado tem relação direta com o ciclo hidrológico da região e com o balanço hídrico do aterro (precipitação, evaporação, escoamento superficial, infiltração e evapotranspiração). Nesse aspecto, as características da camada de cobertura influenciam diretamente e por isso são tão importantes em um aterro sanitário (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003). É importante que se monitore as características do lixiviado ao longo da operação do aterro, pois indicam o grau de decomposição dos resíduos e revelam os principais poluentes a se tratar. O lixiviado gerado no início da disposição dos resíduos, apresenta valores altos de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) e elevadas concentrações de sais dissolvidos. Há também a preocupação com os metais pesados, uma vez que podem sofrer se solubilizar, ou ainda sofrerem forte atenuação, principalmente por absorção e precipitação. Podem ser encontrados em formas variadas podendo interagir com os componentes do solo, propiciando a formação de novos compostos. A grande preocupação ambiental, nesse caso, se deve à tendência a se acumular nos tecidos dos seres vivos, podendo migrar e sofrer magnificação biológica na cadeia alimentar, resultando em diversos efeitos tóxicos (NETO et al., 2014).

### 3.2 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os resíduos urbanos acumulados de maneira contínua em aterros, por um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos e sob a influência de agentes naturais (chuva e micro-organismos) se degradam por processos aeróbios e/ou anaeróbios resultando em biogás e lixiviados (GARCILASSO et al., 2009). Na ausência de oxigênio, micro-organismos

facultativos e anaeróbios realizam o processo de degradação da matéria orgânica, o qual pode ser sub-dividido em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, originando o biogás (ALVES, 2007; CHERNICHARO, 1997; PELCZAR JUNIOR et al., 1997; METCALF & EDDY, 1991). O processo de decomposição dos resíduos aterrados pode ser subdividido em cinco fases definidas por Pohland e Harper (1985), citado por Gomes et al. (2009):

- Fase I: Predomina degradação aeróbia, pois há oxigênio suficiente disponível logo após a deposição do resíduo. Esta fase dura poucos dias, por que suprimento adicional de oxigênio logo fica limitado após o aterramento (MC BEAN et al., 1995). Os micro-organismos aeróbios transformam a fração orgânica dos resíduos em hidrocarbonetos, dióxidos de carbonos, água e calor;
- Fase II: Ocorre transição entre fase aeróbia e anaeróbia e micro-organismos presentes toleram ambas as condições (facultativos). Compostos orgânicos complexos como proteínas, lipídeos e hidrocarbonetos são hidrolisados e fermentados para formar dióxido de carbono, hidrogênio e principalmente amônia e ácidos graxos. O pH fica na faixa de 5,5 a 6,5;
- Fase III: Micro-organismos acetogênicos transformam ácidos orgânicos da fase II em ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. A concentração de íons metálicos aumenta no lixiviado devido às condições ácidas do meio, pois o pH fica na faixa de 4 ou menos. Nitrogênio e fósforo (nutrientes) são consumidos devido ao crescimento dos micro-organismos atuantes;
- Fase IV: Há grande produção de metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogênicas a partir dos ácidos da fase III, mas metano (junto com água) também é gerado a partir do hidrogênio e do dióxido de carbono. Devido ao consumo de ácidos o pH se eleva e fica entre 7 e 8 e alguns metais são removidos por complexação e precipitação. O potencial redox fica bem baixo e sulfatos e nitratos são reduzidos para sulfitos e nitrogênio gasoso. Esta fase pode durar de seis meses até vários anos após a deposição dos resíduos;
- Fase V: a atividade biológica se reduz bastante pela diminuição de substratos e nutrientes disponíveis. O lixiviado apresenta baixa carga orgânica, a produção de gases cai

consideravelmente e a degradação de matéria orgânica recalcitrante pode lentamente produzir moléculas de ácidos húmicos.

Acredita-se que a degradação da matéria orgânica altera a matriz de composição dos resíduos. Por exemplo, o teor de umidade aumenta e o comportamento mecânico passa a ser muito diferente daquele apresentado por resíduos frescos. Assim, dificulta a precisão das análises de estabilidade geotécnica em diferentes fases de degradação. Vários estudos têm sido relatados de propriedades geotécnicas de RSU (LANDVA; CLARK, 1990; KAVAZANJIAN, 2001; ZEKKOS, 2005; VILAR; CARVALHO, 2004; REDDY et al, 2009); No entanto, poucos estudos focados em determinar a variação de propriedades de RSU devido à degradação sob condições de aterro (PELKEY et al., 2001; MACHADO et al., 2006; REDDY et al., 2009). Essa variação de propriedades pode ser significativa e deve ser devidamente contabilizada na análise e projeção de aterros sanitários (REDDY et al., 2011).

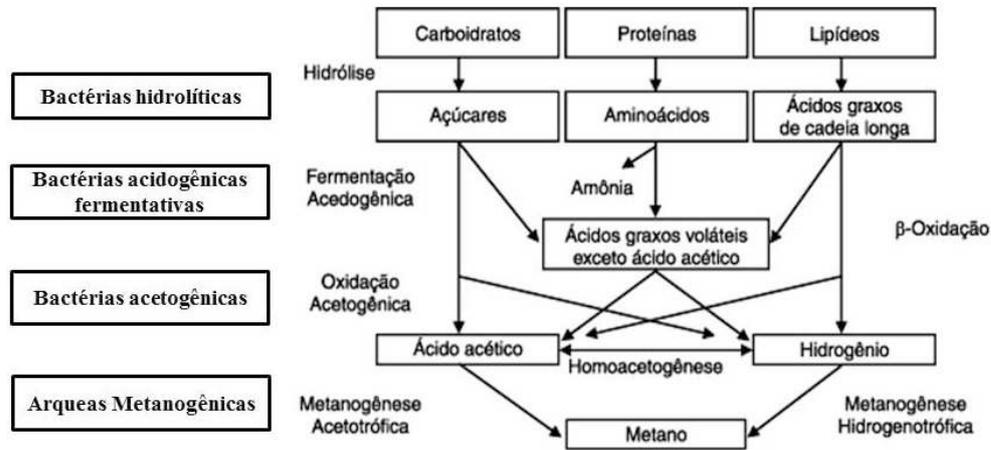
### **3.2.1 Degradação anaeróbia e aspectos biofísico-químicos**

O processo de degradação anaeróbia pode ser influenciado por uma série de fatores, podendo se citar a temperatura, o pH, a presença de nutrientes, a composição do substrato e como consequência destes, a interação entre os micro-organismos envolvidos no processo. Distúrbios nos processos anaeróbicos podem alterar as relações de simbiose entre as populações microbianas, alterando o balanço existente e inibindo a produção de biogás (GRADY et al., 1999). Desequilíbrios refletem na eficiência de todo o processo, com acúmulo de compostos intermediários, mudanças de pH, ou reduzida eficiência em um sistema de tratamento anaeróbio (STEIL, 2007). Autores já relatam a relação da composição da comunidade microbiológica com a atividade metanogênica da degradação de resíduos sólidos urbanos (FEI et al., 2015; YANG et al., 2013), correlacionando também com os ácidos voláteis presentes de cada etapa, já que esses são dependentes da atividade de interação desses micro-organismos e assim também podem evidenciar a compreensão desses mecanismos (JIE et al., 2014).

Estudos que enfoquem a diversidade e a interação entre os micro-organismos responsáveis pelos processos envolvidos na degradação da matéria orgânica são ainda em menor número, particularmente para os organismos anaeróbios que se desenvolvem nos processos de biodegradação de resíduos e na zona anaeróbia de aterros sanitários. O processo metanogênico de degradação anaeróbia da matéria orgânica é comandado por um consórcio de micro-organismos que inclui principalmente organismos procariontes e arqueias, que convertem a matéria orgânica aos gases metano e dióxido de carbono, bem como a nutrientes inorgânicos e biomassa. A presença de protozoários e fungos em certas fermentações metanogênicas pode ser também fundamental (CHYNOWETH; PULLAMMANAPPALLIL, 1996).

Em sistemas anaeróbios de tratamento de resíduos ou em ambientes naturais, a degradação envolve etapas controladas pelos micro-organismos que, em sua maioria, estabelecem entre si uma associação sintrófica em favor das reações energéticas celulares (SCHINK, 1997). Ademais, parâmetros relacionados com a atividade microbiana (por exemplo o crescimento e as taxas de morte) podem ser específicos de acordo com diferentes substratos (FEI; ZEKKOS; RASKIN, 2015). Os principais micro-organismos empregados no processo anaeróbio são as bactérias (FAISAL E UNNO, 2001). A capacidade de uma bactéria anaeróbia decompor um determinado substrato é bastante específica, relacionado com as enzimas que possui. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados depende da eficiência de cada reação e do equilíbrio entre as diversas espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA et al., 1991). Na Figura 1 apresenta-se o fluxo das etapas da degradação anaeróbia dos componentes orgânicos com as principais características.

Figura 1 - Etapas da degradação anaeróbia dos componentes orgânicos



Fonte: Adaptado de Mendes et al., (2005); Paylostathis e Giraldo-Gomes (1991)

As etapas da degradação anaeróbia relacionadas aos aspectos microbiológicos, estão descritas na Tabela 1, adaptando-se de Speece (1996):

Tabela 1 - Principais etapas e respectivos agentes microbianos

Etapas – substratos e produtos	Agentes microbianos
(1) Hidrólise de polímeros orgânicos complexos a monômeros (açúcares, ácidos orgânicos de cadeia curta e longa e aminoácidos) por meio da atividade de enzimas que são excretadas por bactérias fermentativas;	As espécies bacterianas das etapas (1) e (2) podem ser representadas por <i>Acetivibrio cellulolyticus</i> , <i>Bacillus sp.</i> , <i>Bacteroides succinogenes</i> , <i>Bifidobacterium sp.</i> , <i>Butyrivibrio fibrisolvens</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Eubacterium cellulosolvens</i> , <i>Megasphaera sp.</i> , <i>Lachnospira multiparus</i> , <i>Peptococcus anaerobicus</i> , <i>Selenomonas sp.</i> , <i>Staphylococcus sp.</i> (ZEHNDER, 1988);
(2) Absorção e conversão dos monômeros orgânicos gerados na hidrólise pelas células das bactérias fermentativas, sendo os produtos mais comuns o hidrogênio, os ácidos acético, propiônico, butírico, láctico, e álcoois como o etanol; os agentes microbianos são bactérias acidogênicas anaeróbias estritas (a maioria) e facultativas;	As espécies bacterianas envolvidas na acetogênese descrita em (3) são <i>Acetobacterium wodtii</i> , <i>Clostridium bryantii</i> , <i>Desulfovibrio sp.</i> , <i>Desulfotomaculum sp.</i> , <i>Syntrophomonas wolinii</i> , <i>Syntrophomonas wolfei</i> , <i>Syntrophus buswellii</i> (ZEHNDER, 1988);
(3) Oxidação dos compostos orgânicos reduzidos principalmente a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético, a qual se denomina acetogênese microbiana, que é mediada por espécies de organismos também conhecidos por acetogênicos produtores obrigatórios de hidrogênio; a acetogênese é termodinamicamente desfavorável nas CNTP, e os produtos de suas reações, o ácido acético e o H <sub>2</sub> necessitam ser removidos do meio, favorecendo assim o deslocamento da reação no sentido da formação desses produtos; tal condição é obtida por meio de uma estreita relação de simbiose	

---

<p>entre as espécies acetogênicas e aquelas utilizadoras de H<sub>2</sub> (STAMS, 1994), em geral as arqueias metanogênicas hidrogenotróficas ou as bactérias redutoras do íon sulfato;</p> <p>(4) Respiração homoacetogênica do bicarbonato pelas bactérias homoacetogênicas, cujo produto final é o ácido acético;</p> <p>(5) Oxidação de compostos orgânicos reduzidos (ácidos propiônico, butírico e láctico) e do H<sub>2</sub> pelas bactérias redutoras de nitrato e redutoras de sulfato;</p> <p>(6) Fermentação do ácido acético pelas arqueias metanogênicas acetotróficas com formação de metano</p> <p>(7) Oxidação do ácido fórmico ou do gás H<sub>2</sub> por meio da redução do bicarbonato pelas arqueias metanogênicas hidrogenotróficas.</p>	<p>As espécies de bactérias redutoras de sulfato envolvidas nas etapas (4) e (5), mas que também podem atuar na etapa (3) integram dois grupos metabólicos distintos, o grupo das oxidadoras completas, ou capazes de usar completamente os substratos orgânicos, sendo os gêneros representativos o <i>Desulfobacter sp.</i>, o <i>Desulfococcus sp.</i>, o <i>Desulfosarcina sp.</i>, o <i>Desulfonema sp.</i> e o <i>Desulfobacterium sp.</i>; o grupo das oxidadoras incompletas, ou que utilizam incompletamente os compostos orgânicos, compreendem as espécies <i>Desulfotomaculum sp.</i>, <i>Desulfomonas pigra</i>, <i>Desulfovibrio thermophilus</i>, <i>Desulfovibrio sapovorans</i>, <i>Thermodesulfobacterium commune</i> e <i>Desulfobulbus sp.</i> (WIDDEL, 1998).</p>
---	--

---

As espécies metanogênicas constituem um grupo especial de micro-organismos com diferentes formas celulares e filogeneticamente distintas dos procariontes típicos (NOVAES, 1986; GARCÍA et al., 2000). São anaeróbias estritas, que são capazes de utilizar apenas poucas fontes energéticas (NOVAES, 1986; STAMS, 1994; VAZOLLER *et al.*, 1999). Atualmente são classificadas no domínio procarionte *Archaea*, por isso a denominação recente arqueias metanogênicas (VAZOLLER et al., 1999). Cabe citar algumas de suas peculiaridades incomuns: ausência do ácido murâmico, constituinte do peptoglicano da parede celular, e sequências particulares do RNAr 16S que as tornam filogeneticamente distantes dos demais organismos procariontes (VAZOLLER et al., 1999; GARCÍA et al., 2000). Filogeneticamente as metanogênicas estão divididas em cinco ordens já identificadas, *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanosarcinales*, *Methanopyrales* e *Methanomicrobiales* (BOONE et al., 1993; GARCÍA et al., 2000; YANG et al., 2012b).

De acordo com García et al. (2000), são 83 espécies descritas, separadas em três grupos nutricionais dentro das cinco ordens referidas, sendo: 56 espécies de hidrogenotróficas (*Methanobacteriales* e *Methanomicrobiales*) que oxidam H<sub>2</sub> e reduzem o CO<sub>2</sub> para formar metano (sendo as principais responsáveis pela produção de metano) e dentre as quais, 38 espécies também oxidam o ácido fórmico a metano; este grupo inclui a maioria das espécies das famílias *Methanobacteriaceae* e *Methanomicrobiaceae* (KLEIKEMPER et al., 2005); 19 espécies que utilizam compostos metilados, das quais 13 são metilotróficas obrigatórias; 8 espécies que utilizam o ácido acético para a formação de metano, das quais 2 são

metanogênicas acetotróficas obrigatórias, incluindo os gêneros mais comuns encontrados em sistemas de tratamento, *Methanosaeta* sp. e *Methanosarcina* sp.

### 3.2.2 Comunidade microbiana em aterros sanitários

Os métodos moleculares têm aumentado consideravelmente o conhecimento sobre a diversidade microbiana, não apenas do ponto de vista filogenético e taxonômico, mas também ecológico (HUNTER-CEVERA, 1998). Segundo Díaz et al. (2003), as técnicas da biologia molecular são ferramentas importantes para a avaliação da diversidade, abundância e distribuição de micro-organismos em ecossistemas naturais e artificiais. Análises qualitativas e quantitativas podem ser assim mais facilmente realizadas, e a dinâmica das populações microbianas, em conjunto com a identificação de espécies responsáveis pela degradação de substratos específicos, pode ser então melhor compreendida. Esse último resultado, sem dúvida, pode auxiliar o desenho e a operação de sistemas de tratamento, com vistas ao aprimoramento da eficiência na degradação de substratos e na produção do metano (AKARSUBASI et al., 2005). Além disso, possibilitam a determinação da presença de gêneros específicos de procariontes de acordo com o ambiente estudado ou, no caso de sistemas de tratamentos, de acordo com o resíduo tratado no sistema (ARAÚJO, 2001). Para estudos moleculares, genes do RNAr 16S são os mais utilizados nesses estudos, uma vez que estão presentes em todas as células procarióticas e que contém tanto regiões conservadas que podem ser usadas para desenhar *primers* para amplificação por PCR, como regiões variáveis que podem ser usadas para distinguir as sequências umas das outras (ARAÚJO, 2001). Em resumo, as características da molécula rRNA permitem que sejam feitas comparações de organismos dentro de um único domínio, além de possibilitarem diferenciar estirpes de mesma espécie e, assim, classificar de forma filogenética a diversidade microbiana.

Em outras palavras, o que antes era comparado de maneira morfológica e muito subjetiva pelas técnicas de cultura, agora é tratado de modo mais objetivo com a biologia molecular devido à análise de sequências ribossômicas obtidas diretamente de amostras

ambientais de organismos não cultiváveis, tornando-se possível revelar novas espécies, mudar antigos paradigmas ou até mesmo reestruturar a taxonomia de grupos funcionais (MUYZER, 1993; DEZOTTI et al., 2011). Uma consideração importante a ser feita sobre os métodos moleculares refere-se ao protocolo utilizado em cada método. Na medida em que a eficiência das técnicas moleculares permite análises comparativas entre comunidades microbianas, deve-se priorizar a padronização dos métodos de processamento das amostras. Qualquer diferença observada entre os padrões dessas comunidades será atribuída a diferenças na estrutura gênica das mesmas e não a diferentes formas de preparação das amostras (MARSH et al., 2000).

Atualmente podemos contar com técnicas mais avançadas, considerando a coordenação e combinação de análises bioquímicas e moleculares para que papéis individuais possam ser associados, levando a um melhor entendimento dos caminhos metabólicos (HUNTER-CEVERA, 1998; COLLINS et al., 2003). As técnicas da biologia molecular vêm eliminando as dificuldades na identificação dos tipos microbianos independentemente de cultivos. Particularmente para os anaeróbios estritos, os avanços têm sido determinantes para a compreensão da metanogênese microbiana e, sempre que possível, a somatória de métodos disponíveis contribui para descobertas seguras.

### **3.2.3 Atividade metanogênica específica**

As relações entre os diversos grupos de micro-organismos envolvidos neste processo são complexas e interdependentes (FLORENTINO et al., 2010). A quantificação da biomassa anaeróbia pode ser obtida através do teste de Atividade Metanogênica Específica (CHERNICHARO, 1997), mensurando-se a taxa máxima de produção de metano em condições específicas, avaliando assim a capacidade de conversão de substrato orgânico a metano (AQUINO et al., 2007; SOUTO et al., 2010). A atividade metanogênica específica (AME) pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de micro-organismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a atividade bioquímica máxima de conversão de substratos orgânicos a biogás.

Desta forma, a AME pode ser utilizada como um parâmetro de monitoramento da "eficiência" da população metanogênica presente em um reator biológico e, como tal, constitui-se ainda em uma importante ferramenta para o controle operacional de reatores anaeróbios (FORESTI et al, 1999). O conhecimento da AME do lodo de determinado reator permite estabelecer, em última análise, a capacidade máxima de remoção de DQO da fase líquida, e por isso permite estimar a carga orgânica máxima que pode ser aplicada com minimização do risco de desbalanceamento do processo anaeróbio. Na literatura nacional e internacional existem diferentes protocolos para a determinação da atividade metanogênica de lodos anaeróbios, diferindo entre si tanto nos procedimentos adotados para a incubação do lodo (concentração de biomassa, tipo e concentração de substrato, relação alimento/microrganismo, tipo e concentração de nutrientes, tempo de incubação, etc.), quanto para a quantificação do metano produzido. O teste de atividade metanogênica específica fornece informação da produção de metano e assim do potencial e capacidade em determinada situação, sendo utilizado também para otimizar condições de operação de reatores anaeróbios (INCE et al., 2003). Mesmo com a falta de um protocolo padronizado para a execução de testes de AME, sua importância já é reconhecida na literatura (SOUTO et al., 2010), consistindo basicamente em inocular uma concentração de lodo anaeróbio conhecida, em condições previamente determinadas e estáveis, visando avaliar a sua capacidade de converter substrato orgânico em metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), em função do tempo e da massa bacteriana.

Exemplos de condições indispensáveis são o ambiente anaeróbio em que o lodo é confinado, a concentração suficiente de macro e micronutrientes, concentração adequada de substrato e lodo anaeróbio, agitação e controle da temperatura (MONTEGGIA, 1997). Chernicharo (1997) sugere o uso do teste de AME para avaliar o comportamento da biomassa sob efeito de compostos supostamente inibidores, determinar a toxicidade relativa de compostos químicos presentes em efluentes líquidos (teste de toxicidade anaeróbia), estabelecer o grau de degradabilidade de um efluente com base na atividade anaeróbia durante um período de tempo, monitorar as mudanças de atividade do lodo devido a uma possível acumulação de materiais inertes após longos períodos de operação de reatores, determinar a

carga orgânica máxima que pode ser aplicada a um determinado tipo de lodo proporcionando uma aceleração do processo de partida de sistemas de tratamento, e avaliar parâmetros cinéticos. O uso de quantidade excessiva de biomassa pode causar decréscimo na atividade máxima, devido a limitações na transferência de massa do substrato metanogênico aos micro-organismos. Da mesma forma, concentrações insuficientes de alimento, isto é, abaixo do nível de saturação requerido pelos micro-organismos, podem reduzir a atividade metanogênica máxima. Diferentes fontes de inóculos podem levar a resultados diferentes, devido à adaptação e à composição da população microbiana (BARKER; STUCKEY, 1999).

Em relação aos procedimentos de incubação, observa-se que a comunidade científica utiliza diferentes concentrações iniciais de substrato e biomassa, sendo que alguns pesquisadores preferem utilizar glicose como substrato, ao passo que outros utilizam ácido acético ou uma mistura dos principais ácidos orgânicos intermediários da digestão anaeróbia (ácidos acético, propiônico e butírico). A literatura especializada mostra que não existe um protocolo único e aceito internacionalmente para o desenvolvimento do teste (COLLERAN e PENDER, 2002), com os principais pontos discordantes entre os métodos propostos para os testes de atividade referindo-se à forma de medida da produção de metano, substrato utilizado, temperatura do ensaio e relação substrato/biomassa inicial.

Assim, a melhor proporção deve ser pesquisada e analisada para que seja possível a condução de um experimento com a atividade específica máxima. Os ácidos voláteis mais adequados ao ensaio de atividade específica são aqueles produzidos em maior quantidade durante a digestão anaeróbia do resíduo que está sendo tratado pela população microbiana da amostra ensaiada (STEIL, 2001). Tratando-se dos substratos e adaptando uma relação com os resíduos urbanos têm-se caracterizado frações macroscópicas: matéria orgânica facilmente biodegradável, papel, papelão, plástico, vidro, trapo, metais e inertes. Pinto (2000) afirma que essa divisão não é adequada para estudos que visem aprofundamento em bioquímica e fisiologia do processo, é fundamental a caracterização qualitativa e quantitativa da fração orgânica de partida, não só para melhor compreensão das rotas metabólicas, como, também, para se obter reprodutibilidade nos experimentos.

Para que se possa conhecer melhor o processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos, em particular as fases hidrolítica e acidogênica, é preciso conhecer os diversos materiais que são colocados à disposição das bactérias (SOUTO, 2010). Num experimento em

que se busca comparar o desempenho de determinado tratamento com o comportamento de um grupo controle, é preciso que o substrato seja o mesmo em ambos (PINTO, 2000), por exemplo, a utilização de um resíduo padrão, como a Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Domésticos Padronizada (FORSUDp), já descrita por Pinto (2000) em pesquisa dos resíduos da cidade de São Carlos (SP). Inicialmente, a autora elaborou uma amostragem para a caracterização dos resíduos sólidos da cidade, considerando a divisão sócio-econômica da população obtida pelo IBGE. A autora considerou as frações matéria orgânica biodegradável (restos de comida) como moderadamente biodegradável e folhas (resíduos de jardim) como moderadamente degradável. Essas duas frações corresponderam a 60% da massa total de resíduos, sendo cerca de 80% deste grupo formado pela matéria orgânica putrescível. Para estabelecer o resíduo padrão foram utilizadas apenas as frações correspondentes à matéria orgânica facilmente à moderadamente biodegradável, uma vez que se supôs que as frações não biodegradável e dificilmente biodegradável seriam objeto de coleta seletiva e encaminhadas para reciclagem. A tabela com a composição da fração orgânica proposta pela autora encontra-se no item de materiais e métodos.

### 3.3 NANOPARTÍCULAS

A definição amplamente aceita de um nanomaterial é qualquer substância com pelo menos uma dimensão entre 1 e 100 nm em tamanho (BORM et al., 2006; MORE, 2006). Nesta escala, as propriedades físicas e químicas de uma substância podem diferir substancialmente das suas contrapartes maiores (RÖMER et al., 2013). Hoje em dia nanopartículas modificadas são utilizados na medicina, energia, eletrônica e aplicações ambientais (KURNIAWAN et al., 2012). No entanto, existem dúvidas sobre seu impacto (HENDREN et al., 2013), uma vez que os nanoproductos apresentam também os chamados “nano-resíduos” (BYSTRZEJEWSKA E GOLIMOWSKI, 2009), com um impacto ambiental ainda mal compreendido. NPs são liberadas na biosfera, inadvertidamente ou intencionalmente, resultando em uma interação complexa - caminhos abióticos e bióticos

podem influenciar a transformação dessas partículas, alterando a biodisponibilidade e o seu processo de envelhecimento (DWIVEDI et al., 2015). As implicações ambientais e riscos associados à nanotecnologia tem sido abordado por vários pesquisadores, analisando o conjunto de parâmetros (físico-químicos, biológicos e macromoleculares) que contribuem para avaliar o impacto das atividades alteradas de NP nas matrizes ambientais circundantes. Por exemplo, parâmetros físico-químicos podem mudar a cinética de agregação (LEVARD et al., 2011), enquanto a matéria orgânica natural pode alterar a estabilidade através de interações eletrostáticas e estáticas (CHOWDHURY et al., 2012; GRILLO et al., 2015).

Além disso, a adsorção de moléculas em torno de matrizes ambientais indica transformações a nível macromoleculares (HOECKE et al., 2011). Os principais estudos relacionados a processos de transformação de nanopartículas, incluem: a agregação, a estabilidade, a dissolução e a deposição delas. Além disso, observaram a cinética, o efeito da força iônica, o efeito do pH, a interação macromolecular (que ocorre em matrizes de solo e água), a matéria orgânica natural, a transformação fotocatalítica e as diferenças entre os meios aeróbicos e anaeróbicos, além das vias para a formação de NP bióticos. Outro tópico importante é sobre o potencial de bioacumulação e bio-magnificação em cadeias alimentares, incluindo a aderência, agregação e acumulação por plantas diferentes (DWIVEDIA et al., 2015). A literatura está fornecendo informações essenciais para descobrir questões mais importantes para a investigação do comportamento de nanopartículas, mas muitas questões ainda precisam ser cuidadosamente estudadas. Um problema, neste aspecto, é em relação às limitações de laboratório, que não podem simular exatamente o que acontece nos sistemas naturais, por exemplo. Assim, algumas afirmações poderiam ser limitadas (DWIVEDIA et al., 2015).

A crescente produção e aplicação de nanomateriais tem provocado a ampla discussão sobre os riscos potenciais destes materiais ao ambiente e à saúde humana (SEATON; DONALDSON, 2005), uma vez que o desenvolvimento da nanotecnologia está à frente da avaliação dos seus impactos. Além disso, no momento os dados disponíveis são variados e contraditórios (OBERDÖRSTER et al., 2005; KOLESNICHENKO et al., 2008). Diferentes tipos de nanopartículas são produzidas, como de cobre, zinco, titânio (RETCHKIMAN-SCHABES et al., 2006), magnésio, ouro (GU et al., 2003), alginato (AHMAD et al., 2005) e prata. As NP<sub>Ag</sub> vêm se destacando na eficácia antimicrobiana contra bactérias, vírus e outros

micro-organismos (GONG et al., 2007). Apesar das dúvidas que surgem, é consensual que as transformações de NPs dependem fortemente das características das mesmas e o respectivo ambiente em que se encontram. A necessidade de explorar cada propriedade e suas interações existe, e, portanto, os estudos têm relevância na compreensão do risco de exposição e absorção pela biota, uma vez que o seu comportamento está relacionado com preocupações em um quadro de segurança ambiental (DWIVEDIA et al., 2015).

### **3.3.1 Nanopartículas em resíduos sólidos urbanos e nanoresíduos**

Nanotecnologias oferecem muitos benefícios, no entanto, como um efeito secundário, acabam por contribuir para a produção de um novo tipo de resíduo (BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA et al., 2009). Considerando os riscos impostos pelo uso de nanomateriais em produtos comerciais e outras aplicações, uma melhor compreensão da mobilidade, biodisponibilidade, e toxicidade é essencial. A existência e exposição de nanopartículas pode provir de diferentes fontes, tais como as instalações de produção, aterros ou plantas de tratamento de esgotos ou a partir do desgaste dos nanomateriais, além de liberações acidentais durante a produção ou transporte (NOWACK; BUCHELI, 2007). Nanoresíduo é um termo que tem sua definição em discussão (BOLDRIN et al., 2011; BSI, 2007; MARCOUX et al., 2013; MUSEE, 2011), mas em geral definido como um fluxo de resíduos que contém nanomateriais (NMs) e seus derivados, que são de natureza sintética e à escala nano, ou seja, que esteja entre ~1-100 nm (BOLYARD, 2008). Assim, uma nanopartícula pode se tornar um nanoresíduo por qualquer meio de exposição já citado (MUSEE, 2011).

Estes resíduos são gerados durante o processo de fabricação, empacotamento e / ou armazenamento, bem como a introdução de produtos de consumo que contenham NMs no fluxo de resíduos até o fim da sua vida útil (MUSEE, 2011). Os resíduos produzidos durante o processo de fabricação também podem estar contaminados com NM, que incluem equipamentos de proteção pessoal, fluxo de resíduos industriais (produção de biossólido de tratamento), e infra-estrutura utilizada para processos de fabrico (por exemplo, tubos, etc).

Hoje em dia pouca informação está disponível sobre como lidar com os nanomateriais descartados. No caso de nanopartículas metálicas, por exemplo, íons tóxicos podem ser liberados devido à lixiviação. Um exemplo da utilização industrial de nanopartículas é a linha de produtos (frigoríficos, aspiradores, máquinas de lavar roupa e sistemas de ar condicionado) de Nanoprata introduzida pela Samsung (Samsung website). O efeito anti-bacteriano é alcançado através da liberação de íons de prata das paredes revestidas de nanopartículas. Pode-se esperar que a prata oxidada lançada na máquina de lavar, eventualmente, alcance a água residual urbana.

Por outro lado, outros "nanoprodutos" poderiam ser eliminados de maneira informal, depositadas no resíduo sólido e assim locais de depósito, ou processado em um sistema de tratamento de resíduos / reciclagem. Isto poderia causar ainda mais a liberação de prata para o ambiente (BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA et al., 2009). Nanomateriais provavelmente não se comportam da mesma maneira de resíduos comuns, assim seus destinos ainda são desconhecidos. A identificação e análise das NPs nos resíduos é difícil, com falta de recursos acessíveis para tal, e menos ainda para marcação e/ou segregação. Este problema mostra que métodos de gestão de resíduos para nanoprodutos precisam ser desenvolvidos antes que eles comecem a ser eliminados (BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA et al., 2009). Alguns estudos relacionados ao tema analisam a presença e destino de algumas NPs em lixiviados de aterros (BOLYARD, 2008; HENNEBERT et al., 2013), o ciclo de vida de nanomateriais (MITRANO et al., 2015) e até mesmo discutem o possível impacto da nanotecnologia na produção de biogás (GANZOURY e ALLAM, 2015).

Todos estes estudos levantam novas questões ao comportamento desconhecido das NPs em resíduos sólidos urbanos, servindo de base para as novas investigações. Hennebert (2013) estudou os potenciais colóides liberados a partir de lixiviados de resíduos industriais e municipais, de aterros, e solos e sedimentos contaminados, além da presença de nanopartículas. Estes foram detectados através de lixiviação padronizada, filtrações em cascata e medições das concentrações dos elementos no microfiltrado e ultrafiltrado. O método TEM-EDS juntamente com técnicas de análise elementar ICP-MS evidenciou várias partículas, incluindo nanopartículas de manufaturados. A fração coloidal de lixiviado de resíduos parece ser uma significativa fonte de possíveis poluentes, e deve ser tomada em consideração nos estudos de emissão e transferência de contaminantes no ambiente.

### 3.3.2 Nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata estão sendo estudadas uma vez que possuem uma ampla gama de aplicações, como no combate microbiano, biomarcação e até no tratamento de câncer. A atividade antibacteriana de espécies de prata é conhecida desde a antiguidade (GUPTA; SILVER, 1998; SHRIVASTAVA ET AL., 2007) e demonstrou-se que, a baixas concentrações, a prata não é tóxica para as células humanas (PAL et al., 2007). Ambos os íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) e NPAg têm mostrado excelentes propriedades antimicrobianas (CHOI et al, 2008; KENNEDY et al, 2010; KIM et al., 2008; ROGERS et al., 2008).

Os produtos contendo NP acabarão por entrar em aterros (BLAISE et al, 2008;. KIM et al., 2010; MUELLER; NOWACK, 2008). A existência de dificuldades técnicas em se mensurar a prata em resíduos de aterros, faz com que existam poucos estudos concludentes em relação a esse dado. A concentração da prata iônica em aterros é estimada em 0,75 mg/kg (ECKELMAN; GRAEDEL, 2007). Já a prata presente no lodo de resíduos de estações de tratamento de águas residuais (que pode eventualmente entrar em aterros) é prevista em concentrações variando de 1,3 a 6,2 mg / kg de sólidos (GOTTSCHALK et al., 2009) ou de acordo com Blaise et al. (2008) de 7 a 39 mg / kg. Assim, elas provavelmente podem causar certo impacto em seu destino e tratamento, o que em grande parte é desconhecido. Além disso, permanecem dúvidas sobre a maneira eficiente para remover essas nanopartículas em tratamentos de efluentes. Pesquisas recentes sugerem que algumas nanopartículas não são retidas nas estações de tratamento e são descarregadas em corpos de água naturais. Estas nanopartículas podem permanecer no ambiente por longos períodos de tempo e podem ser potencialmente tóxicas para a vida aquática (OBERDÖRSTER, 2014; VELZEBOER et al., 2008). Por consequência, devido à elevada produção e a recente aplicação do material em produtos utilizados no cotidiano como baterias, cosméticos e lubrificantes, provavelmente este material já esteja atingindo o meio ambiente de diferentes formas entre elas os resíduos sólidos urbanos. A atividade antimicrobiana das NPAg em micro-organismos aeróbios tem sido estudada (CHOI et al , 2008; . CHOI e HU, 2008; NAVARRO et al., 2008), porém em ambientes anaeróbios esses estudos ainda são escassos.

A função antimicrobiana é atribuída a uma combinação da libertação contínua de ions de  $\text{Ag}^+$  por dissolução da NP sob condições aeróbicas (NAVARRO et al., 2008; WIJNHOVEN et al., 2009). Os ions interagem com os grupos celulares essenciais, desativam enzimas vitais e inibem a replicação do DNA (KLAINÉ et al., 2008). Essa nanoprata pode ser absorvida e incorporada pelo lodo, para formar novos produtos como  $\text{Ag}_2\text{S}$  (KAEGI et al., 2011; KIM et al., 2010, YANG et al., 2012a). A digestão anaeróbia é amplamente utilizado em estações de tratamento de lodos, e sua estabilização pode ser influenciada de acordo com as características físicas e químicas. As nanopartículas metálicas podem apresentar diferentes influências toxicológicas, tal como indicado por diversos estudos recentes (YANG et al., 2012b, 2013; YANG; GUO; HU, 2013). Assim, preocupações podem surgir na utilização de nanopartículas de prata em eletrodomésticos, por exemplo (BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA et al., 2009). A ampla aplicação de produtos com nanopartículas de prata leva a um aumento da preocupação sobre os seus impactos no meio ambiente (BENN e WESTERHOFF, 2008;. KAEGI et al, 2011).

No momento, pouco se sabe ainda sobre o impacto da NP $\text{Ag}$  sobre a digestão anaeróbia e a sua potencial de liberação de ions  $\text{Ag}^+$  em condições anaeróbias. Assim, YANG et al. (2012a) iniciaram essas investigações, avaliando o impacto das NP $\text{Ag}$  e os seus íons  $\text{Ag}^+$  sobre a digestão anaeróbia. O lodo anaeróbico foi tratado com concentrações de NP $\text{Ag}$  que variaram de 2 a 40 mg/L (13,2 g  $\text{Ag}$ /kg). Estas concentrações são consideradas de moderadas a altas, quando comparadas com às de águas residuais (1.0 - 3.4 g  $\text{Ag}$ /kg lodo).

Considerando que a produção de biogás é sensível para a detecção de toxicidade de metal para lodos anaeróbios, NYBERG et al. (2008) realizou um teste para avaliar o potencial bioquímico de metano (BMP *test*). Para determinar o efeito sobre a população metanogênica envolvida foi realizado um ensaio qPCR, e a liberação de íons foi determinada e comparada com aquela sob condições aeróbicas. Esse ensaio, que durou menos do que duas semanas, não apresentou diferenças significativas, o que os autores relacionaram ao fato de que quase não houve liberação de prata, uma vez que sugere-se que o oxigênio seria necessário para que ocorresse essa conversão (LIU; HURT, 2010; LIU et al., 2011). O estudo levantou mais perguntas de pesquisa, para entender melhor as implicações da nanoprata no ambiente. Por exemplo, as diferenças de impacto a longo prazo, bem como na liberação de  $\text{Ag}^+$  na digestão anaeróbia e a interferência nas comunidades microbianas.

Yang et al. (2012b) continuaram os estudos, mas agora com a investigação em lisímetros (em vidro, de 9 L e 20 x 30 cm) de resíduos sólidos urbanos, com a concentração de 1 e 10 mg NPAg.kg<sup>-1</sup>. Foram monitorados por 250 dias e com recirculação de lixiviado, porém os principais dados foram obtidos em 130 dias (após a produção de metano foi praticamente nula). Os resultados mostraram que na concentração de 1 mg/kg, não houve diferença significativa com o grupo controle, porém, na concentração de 10 mg/kg, as concentrações de AGV e ácido acético foram maiores, além de diminuição acentuada na produção de metano (348 mL/dia e total de 17.047 mL contra 1262 mL/dia e total de 88.564 mL do grupo controle). Yang et al. (2013) aumentaram a investigação, utilizando os mesmos lisímetros e condições para comparar diferenças de comportamento entre 10 mg Ag<sup>+</sup> (íon) e 10 mg.kg<sup>-1</sup>. NPAg. Os resultados mostraram que apenas na forma de NPs houve uma redução da produção de metano de 77%, revelando que a nanop prata é mais tóxica para metanogênese em biorreatores de aterros do que sua contraparte (ou forma *bulk* da prata – Ag<sup>+</sup>), provavelmente devido a maior biodisponibilidade e liberação lenta de prata, a partir da dissolução da NP durante a operação (YANG et al., 2013).

### 3.3.3 Toxicidade de nanopartículas em lixiviados de aterro sanitário

O crescente interesse em nanomateriais e o estudo de suas características tem sido um desafio científico desde a popularização da nanotecnologia. Por serem versáteis, as nanopartículas metálicas são importantes como campo de pesquisa com uso em diversas áreas. Na maior parte, os estudos são feitos com nanopartículas de prata ou prata coloidal, que tem ação contra uma ampla variedade de bactérias, fungos e vírus (RANGEL, 2014).

Muitos métodos foram estudados para testar sua toxicidade contra microrganismos e a seguinte escala de toxicidade foi feita: Ag > Hg > Cu > Cd > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo > Sn (NETO, 2008) - assim, as NPAg podem ser muito tóxicas (YANG et al. 2013). Há ainda uma falta de conhecimento sobre esses nanomateriais e seus impactos nos diferentes ecossistemas, tanto na ecotoxicologia quanto na saúde humana. Levando em conta o alto

potencial microbicida da nanop prata e sua boa aplicabilidade na indústria, é necessário verificar ainda mais os efeitos que tais nanopartículas podem causar nos seres vivos, já que a ingestão contínua de prata pode levar a problemas de fígado e estômago (YANG et al. 2013).

Inegavelmente, a toxicidade das nanopartículas para vários organismos destaca uma série de pesquisas e questões no campo da ciência ambiental (KIMET al., 2012; LU et al., 2017; WANG et al., 2017), estudando a toxicidade de NPAg a organismos vivos como *Pseudomonas putida*, *Escherichia coli*, *Daphnia magna*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Cyprinus carpio* e *Euglena gracilis* (CHOI et al., 2018; GAISER et al., 2012, KIM et al. 2016; LI et al., 2015; MATZKE et al., 2014; NAVARRO et al., 2008b; SONDI e SALOPEK-SONDI, 2004; WU et al., 2017). Os mecanismos de toxicidade de nanop prata são pouco compreendidos (MACKEVICA et al., 2015) e existem questionamentos sobre os modos de toxicidade e contribuição de íons de prata para efeitos tóxicos (POYNTON et al., 2012). Alguns artigos afirmam a necessidade de estudos crônicos para melhor compreensão da toxicidade da NPAg, mas vale salientar também que tais estudos são demorados e caros (GAISER et al., 2012; ZHAO E WANG, 2011).

O uso de bioensaios pode ser descrito como uma informação adicional à análise de toxicidade dos produtos das descargas de efluentes industriais. Não há unanimidade sobre qual seria o melhor tipo de organismo-teste para determinado efluente e sim, qual conjunto de testes deveria ser desenvolvido para assegurar que os componentes e subprodutos da degradação de efluentes causem o menor impacto negativo possível à biota aquática e por consequência ao ser humano. Os testes que utilizam cladóceros como os daphnídeos estão mais amplamente difundidos nas pesquisas e nas regulamentações que visam à análise de toxicidade de efluentes e substâncias químicas complexas (RUBINGER, 2009). No Brasil os testes de toxicidade aguda com a espécie de cladóceros *Daphnia magna* são normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, através da NBR 12.713 (ABNT, 2010). Os testes de toxicidade aguda são desenvolvidos para determinar a toxicidade relativa de uma amostra sobre um organismo aquático selecionado, exposto a várias concentrações desta amostra (Fatores de Diluição), em um curto período de tempo, de 48 horas. O efeito avaliado é a imobilidade (provável mortalidade), no caso de invertebrados. Os testes de toxicidade utilizam fitoplâncton, zooplâncton, peixes, invertebrados entre outros. Um agente é considerado tóxico quando exerce efeito letal (CL 50 - concentração letal) ou possui

concentração de efeito (EC-50) em pelo menos 50% da população exposta. Diz-se agudo quando a população fica exposta por curtos períodos de tempo, ou seja, quando não inclui mais de uma geração. A exposição crônica refere-se a períodos de tempo longos, que incluem pelo menos um ciclo reprodutivo completo ou diversas gerações. Os bioensaios mais comumente utilizados são aqueles que envolvem uma única espécie de organismos, que sob condições controladas de laboratório, é exposta a várias concentrações do agente tóxico e a resposta do organismo é quantificada. Devido ao elevado grau de controle que se consegue em laboratório as relações de causa-efeito são facilmente estabelecidas.

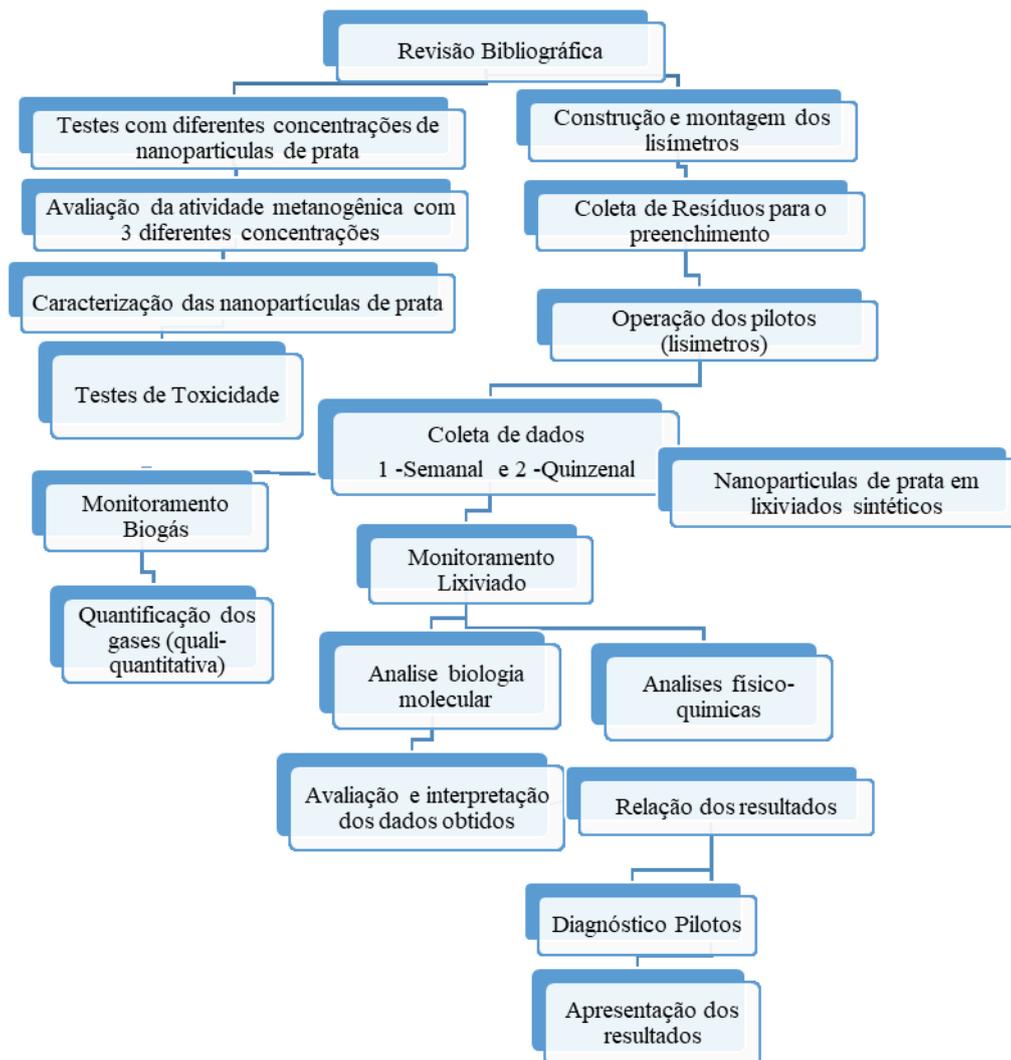
Por outro lado, os lixiviados de resíduos também são muito tóxicos, e podem ser uma importante fonte de contaminação de águas subterrâneas e superficiais (DING et al., 2001). Essa exposição ao meio ambiente pode ocorrer de diferentes maneiras, como transbordamento, precipitação, afundamento e infiltração (ISIDORI et al., 2003). Assim, são importantes também estudos que correlacionam a matriz heterogênea desse líquido com nanopartículas, já que esses materiais podem ter o seu comportamento afetado pela infinidade de constituintes que um lixiviado pode apresentar (BOLYARD; REINHART; SANTRA, 2013).

Portanto, a importância também de se buscar compreender o comportamento de NPs metálicas no lixiviado do aterro examinando as interações entre esses nanomateriais e componentes de lixiviado, assumindo que a NP que sai de produtos de consumo, acaba por chegar até a fase líquida.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A infraestrutura utilizada no decorrer do projeto foram as dependências do Departamento de Engenharia Ambiental, incluindo o Laboratório de Pesquisas em Resíduos Sólidos (LARESO) e o Laboratório Integrado de Meio Ambiente - LIMA. O estudo do comportamento da nanopartículas de prata em lixiviado, foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil e Ambiental da Duke University, Estados Unidos, em período de estágio sanduíche. Na Figura 2 apresenta-se o fluxograma das etapas envolvidas para o desenvolvimento da pesquisa.

Figura 2 - Fluxograma com as principais etapas da pesquisa



## 4.1 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

### 4.1.1 Ensaios preliminares: atividade metanogênica específica e biodegradabilidade

Foram realizados ensaios de atividade metanogênica específica, com o objetivo de determinar as concentrações de nanopartículas a serem introduzidas na unidade piloto, conduzidos no Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA), da Universidade Federal de Santa Catarina. O procedimento usual para determinar a atividade metanogênica envolve inoculação de uma série de tubos de ensaio contendo uma pequena quantidade do substrato com inóculo anaeróbio, incubando-os a uma temperatura controlada, e verificando periodicamente a produção de metano por amostragem manual e determinação do volume de gás liberado. AMPTS II (*Automatic Methane Potential Test System*) é um sistema de medições *on-line* de biogás produzido pela digestão anaeróbia de qualquer substrato biológico degradável em escala de laboratório. Com o propósito de obter um procedimento operacional para o teste PBM (potencial bioquímico do metano) foi realizado um levantamento dos métodos encontrados na literatura e já realizados no laboratório, adaptando ao objetivo da pesquisa.

- Inóculo

O inóculo utilizado foi lodo coletado na Estação de Tratamento da Companhia de Saneamento de Santa Catarina – CASAN, em duas ETEs, sendo selecionada a que apresentou maior atividade metanogênica e posteriormente acondicionada sob-refrigeração (5 °C). Uma vez coletadas, as amostras de lodo foram conduzidas ao laboratório e armazenadas à temperatura de 5° C até os procedimentos de caracterização. As amostras foram caracterizadas através dos parâmetros de controle ambiental e os padrões do Standard Methods (APHA, 2005) foram utilizados para determinar os sólidos totais, sólidos suspensos voláteis, DQO e

pH. A metodologia do ensaio com lodos de ETE foi descrita por Soares & Hirata (1997) adaptada por Pinto (2006).

- Substrato

O substrato suporte utilizado foi uma mistura de matéria orgânica seguindo o padrão quali-quantitativo adaptado de Pinto (2000), utilizado futuramente também para a parte orgânica dos pilotos. Tal resíduo foi denominado como FORSUDp - fração de resíduos sólidos urbanos domésticos padronizados (PINTO, 2000). Os resíduos orgânicos foram coletados na parte de triagem e descarte do comércio Direto do Campo, localizado em Florianópolis, transportados até o LARESO, onde passaram pelos pré-tratamentos de trituração em liquidificador convencional e diluição. Este processo tem o objetivo de aumentar a área superficial específica e facilitar a ação microbiana. Como já citado na fundamentação teórica, fazer-se experimentos com resíduo “real” (sem padronização) obtido diretamente da coleta domiciliar, não é necessariamente a melhor opção nesse caso, principalmente para o substrato orgânico, por questões de amostragem e reprodutibilidade.

A umidade desse resíduo era de 68% (base úmida). A grande proporção de restos de laranja e folhas, segundo Pinto (2000), se devem respectivamente ao grande consumo de frutas cítricas e à arborização de vias públicas e residências. Da aquisição ao momento da trituração os componentes foram armazenados em sacos plásticos e mantidos congelados. Para a trituração mecânica foram usados liquidificador e multiprocessador domésticos. Na Tabela 2 apresenta-se a constituição da FORSUDp utilizada nos experimentos desse trabalho. Esta tabela foi modificada do trabalho original de Pinto (2000), ordenando-se as categorias e componentes de forma decrescente em relação à sua porcentagem no resíduo.

Tabela 2 - Caracterização da fração orgânica e valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSUDp.

<b>Categoria/Elemento</b>	<b>% em massa da categoria na FORSUDp</b>	<b>% em massa do componente na FORSUDp</b>
<b>Frutas</b>	30	
Casca/bagaço de laranja		17,8
Casca banana		3,8
Pedaços de tomate		4,6
Casca melancia		3,8
<b>Legumes Crus</b>	11	
Casca de batata		5,5
Casca/ pedaços de cebola		2,3
Casca de abobrinha		1,6
Casca/ pedaços de mandioca		1,6
<b>Legumes Cozidos</b>	4,0	
Casca/Pedaços batata		1,3
Pedaços mandioca		2,7
<b>Hortaliças</b>	7,2	
Alface		3,8
Repolho		1,9
Couve-Flor		1,5
<b>Pão/Bolo</b>	3,0	3,0
<b>Carne</b>	2,0	
Pedaços/pele frango cru		1,3
Pedaços de carne de boi cru		0,7
<b>Café</b>	3,5	3,5
<b>Folhas</b>	10,8	
Secas		9,2
Verdes		1,6
<b>Queijo</b>	0,4	0,4
<b>Arroz</b>	11,2	11,2
<b>Feijão</b>	4,7	4,7
<b>Macarrão</b>	2,2	2,2
<b>Ossos</b>	1,8	1,8
<b>Outros</b>	8,2	
Papel úmido		5,0
Casca de ovo		3,2

Fonte: Adaptado de Pinto (2000).

- Ensaio AME e biodegradabilidade

O sistema AMPTS, ilustrado na Figura 3, é composto por três unidades/etapas. Na primeira unidade (unidade de incubação da amostra), estão os frascos que contêm a amostra e o inóculo anaeróbio, os frascos foram mantidos em banho-maria a uma temperatura entre 32 a 35 °C, cada frasco com um agitador rotativo e mangueiras de condução do biogás, os frascos

são conectados com as unidades, ligadas em série. O biogás é então produzido continuamente e enviado para a segunda unidade (unidade de fixação do CO<sub>2</sub>), onde o biogás produzido em cada frasco da primeira unidade passa para a segunda unidade com frascos contendo uma solução alcalina, onde o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, são retidos pela interação química com NaOH, permitindo apenas a passagem do CH<sub>4</sub> para a unidade de monitoramento. O indicador de pH fenolftaleína é adicionado em cada frasco para controlar a saturação do NaOH por CO<sub>2</sub>. Na terceira unidade (dispositivo de medição do volume de gás) há um sistema de pás que levantam de acordo com o acúmulo de gás, o volume de CH<sub>4</sub> liberado da segunda unidade é medido utilizando um dispositivo de medição que funciona de acordo com o princípio do deslocamento e flutuabilidade das pás, desta forma é possível monitorar o fluxo de gás, um impulso digital é gerado à medida que determinado volume de gás passa através do dispositivo. O sistema está conectado a um computador e um software e todos os dados gerados são armazenados e os resultados podem ser analisados.

Figura 3 - Ilustração do Sistema AMPTS utilizado



A execução do ensaio AME inicia-se com a determinação da concentração de sólidos voláteis na amostra e a introdução do volume pré-estabelecido de inóculo a ser acrescido em cada frasco de 500 mL. Foi feita 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. Cada frasco reator foi conectado a uma câmara de segurança ou trap (T) cuja função era evitar o refluxo da solução presente no frasco de Mariotte (M). Este frasco (M) encontrava-se ligado ao trap e apresentava um volume equivalente de 250 mL de solução alcalina (NaOH 25 g/L) capaz de

reter o dióxido de carbono formado no processo. Desta forma, apenas o metano produzido passava para o espaço vazio acima do frasco e era o responsável pelo deslocamento da solução alcalina. O volume de lodo adicionado no frasco de biomassa foi calculado com base nos resultados de sólidos totais voláteis (STV) obtidos para este lodo. O valor utilizado nesta pesquisa forneceu a concentração final da biomassa no frasco reator (R) de 2,5 g STV/L (CHERNICHARO, 2007; AQUINO et al., 2007).

O aparelho garante uma agitação constante durante o teste, permitindo assim que haja suficiente contato da biomassa com o substrato e que não haja limitação de transferência de massa do substrato e nutrientes. O sistema completo da AME foi mantido sob temperatura controlada entre 32 a 35 °C, em caixa térmica de banho maria. Com relação à temperatura, há consenso na literatura de que o teste de AME deva ser feito na faixa de 30 a 35 °C, para que os micro-organismos metanogênicos mesofílicos tenham as melhores condições de crescimento (CHERNICHARO, 1997; SOUZA et al., 2005). As amostras foram inicialmente desairadas com gás nitrogênio, e ao longo do experimento foram realizadas leituras sequenciais do volume de metano produzido. O ensaio foi realizado em triplicata e acompanhado por branco sem adição de substrato. O teste de AME encerra-se quando a produção acumulada de metano sair da fase exponencial e entrar na fase estacionária.

O BMP (ajustado para 0 ° C, 1 atm e condição seca) foi calculado pela Equação 1, subtraindo a produção de gás do inóculo da produção de gás da amostra e dividindo-o pela quantidade de VS adicionada. Se o potencial de biometano de um substrato é avaliado, a variável importante é a quantidade (volume) de gás produzido por grama de sólido volátil adicionado ( $L\text{-CH}_4 / \text{g SV}$ ). Assim, o BMP é o volume de produção de metano por massa de SV do substrato adicionado ( $\text{NI} / \text{gSV}$ ).

$$BMP = \frac{V_S - V_B \cdot \frac{m_{ig}}{m_{ib}}}{m_{VS,SS}} \quad (1)$$

Onde VS é o volume de metano acumulado produzido por um reator de amostra (isto é, um inóculo + substrato), VB- é o volume médio acumulado de metano produzido pelo inóculo, quantidade mis - total de inóculo na amostra. mib - quantidade total de inóculo em

branco e m vs, ss é a quantidade de matéria orgânica (sólidos voláteis) do substrato contido nos reatores. Todos os testes possuem o preto de substrato + inóculo, sem qualquer NPAg ( $0 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e outro controle somente com o inóculo, para verificar o funcionamento normal do aparelho e para servir de base para comparações. A primeira parte da montagem foi feita com as concentrações de 5, 15 e 45 mg NPAg / kg RSU, para todos os três tipos de nanopartículas de prata. A segunda parte, com altas concentrações, 50, 150 e 450 mg NPAg / kg RSU, mas apenas para o NPAg em suspensão de PVA.

O volume deslocado de solução alcalina do frasco M indica a produção cumulativa de metano ao longo do tempo. Graficamente, correlacionando tempo versus produção cumulativa de metano é possível obter uma curva, cuja inclinação do trecho reto fornece a taxa de produção de metano (ex:  $\text{mLCH}_4/\text{h}$ ). Em relação a adição das NPsAg, foi adotado o seguinte delineamento: diferentes concentrações de nanopartículas de prata, em triplicata, mais uma triplicata de branco, totalizando 12 frascos em testes. As nanopartículas de prata 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 já existentes estudos de Yang et al. (2012a, 2012b e 2013). Optou-se por iniciar com 5mg/Kg (uma vez que 1mg/Kg não apresentou interferências), 15 mg/kg (um pouco acima de 10mg/Kg que apresentou interferência) e 45mg/kg (para uma concentração mais extrapolada). Esses testes, com essas concentrações, foram feitos para três diferentes tipos de nanopartículas de prata. A divisão e organização dos ensaios preliminares estão apresentados na Tabela 3. Assim, considerando os triplicados, foram coletadas 15 amostras para o branco, e três para cada NP de prata e concentração testadas, totalizando 60 amostras em 4 condições experimentais.

Tabela 3 - Ensaio com os diferentes tipos, tamanho e concentrações de nanopartículas de prata

Experimento	Tipo de nanopartícula de prata e concentração comercial	Estado do material	Tamanho médio da partícula	Concentrações NPAg mg.kg <sup>-1</sup> RSU utilizada nos testes
Experimento 1 (1A, 1B, 1C)	NPAg_SiO 5000 ppm	Sólido (em pó)	50 nm	0 (Branco), 5, 15, 45
Experimento 2 (2A, 2B, 2C)	NPAg_água 1000 ppm	Suspensão líquida em base aquosa	45 nm	0 (Branco), 5, 15, 45
Experimento 3 (3A, 3B, 3C)	NPAg_PVA 10000 ppm	Suspensão líquida em base alcoólica PVA	30 nm	0 (Branco), 5, 15, 45
Experimento 4 (4A, 4B, 4C)	NPAg_PVA 10000 ppm	(em álcool polivinílico)	30 nm	0 (Branco), 50, 150, 450

Graficamente, o tempo de correlação versus o metano acumulativo produz uma curva, cuja inclinação do trecho retilíneo fornece a taxa de produção de metano (mLCH<sub>4</sub> / h). O teste AME terminou quando a fase exponencial cumulativa de saída de metano entrou na fase estacionária. O aparelho garante constante agitação durante o teste de AME, permitindo que uma biomassa suficiente seja contatada com o substrato e que não haja limitação da transferência de massa do substrato e dos nutrientes. No total, 60 conjuntos de dados de amostra, distribuídos por quatro grupos, foram incluídos no estudo. Todos os resultados apresentados neste estudo foram baseados na média desses conjuntos. Para comparar os resultados das experiências 1 a 4, foi realizada uma análise estatística para determinar se as diferenças entre os experimentos foram ou não significativas para os diferentes arranjos testados. A significância das diferenças entre os valores obtidos sob diferentes condições de pressão foi avaliada usando o teste t de *Student*, onde valores de P <0,05 foram considerados significativos.

#### 4.1.2 Caracterização das nanopartículas de prata

As nanopartículas de prata foram caracterizadas para se verificar possíveis diferenças estruturais ou de estabilidades, bem como para se comparar com dados iniciais cedidos pela empresa que doou os diferentes tipos de nanoprata. Inicialmente foi feita caracterização via microscopia eletrônica de transmissão (TEM - JEOL, JEM-1011 TEM, 100 kV), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME). As amostras foram preparadas lançando as soluções de nanoprata em grids de C-Cu (300 mesh) e secas em dessecador sob vácuo por 24h. Além disso, o potencial zeta (P $\zeta$ ) também foi determinado pela abordagem da mobilidade eletroforética utilizando o sistema ZetaPlus. A estabilidade das partículas, nos diferentes meios, foi determinada pelo diâmetro hidrodimérico (HD) usando um sistema dinâmico de espalhamento de luz (DLS). Os dados foram comparados com os boletins técnicos dos cedidos pela empresa.

#### 4.1.3 Reatores pilotos simuladores de aterro sanitário

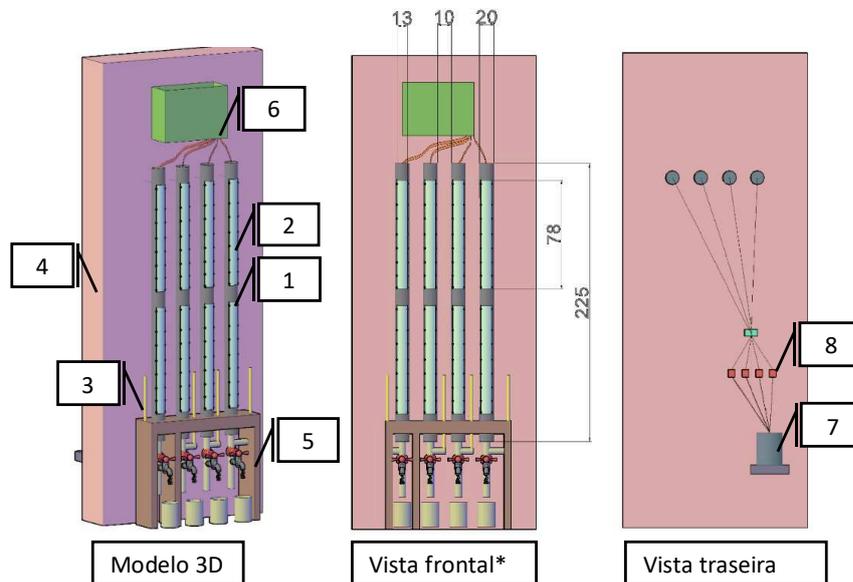
Nesse estudo foram utilizados quatro reatores pilotos, preenchidos por resíduos sólidos urbanos, com uma fração orgânica (FORSUDp) e uma fração de materiais sólidos não orgânicos (visando a simulação de um aterro sanitário). Serão denominados reator piloto 1 (RP1), reator piloto 2 (RP2) e reator piloto 3 (RP3) e reator piloto 4 (RP4), cada qual com uma concentração diferente de Nanopartícula de Prata.

- Construção e Montagem dos Pilotos

Os quatro lisímetros foram feitos com tubos de PVC, com dimensões de dois metros de altura e 200 mm de diâmetro. Duas janelas de acrílico (78 x 13 cm) foram instaladas em cada reator, para visualização. A parte superior do piloto foi fechada com uma tampa de PVC e nesta tampa está 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 de 20 cm 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. Para cada lisímetro foi construída uma cobertura removível, porém vedada com silicone, com o propósito de proteger o experimento da interferência de chuvas. Na Figura 4 ilustra-se uma figura esquemática do sistema experimental dos pilotos.

Figura 4 - Esquema dos lisímetros com as principais partes para operação e monitoramento.



- (1) Lisímetros 225x20cm; (2) Janelas 78x13cm; (3) Piezômetro; (4) Parede em PVC; (5) Coleta do lixiviado; (6) Medidor de gás; (7) Suprimento de água; (8) Bomba e coleta de gases

- Resíduos utilizados e preenchimento dos pilotos

Os quatro reatores pilotos RP1, RP2, RP3 e RP4 foram preenchidos com resíduos coletados que simularam a composição de resíduos sólidos urbanos brasileiros segundo literatura. Para melhor comparação de resultados, foi utilizado novamente o substrato orgânico padronizado, preparado em laboratório e seguindo a mesma composição (segundo o FORSUDp de Pinto (2000) e já descrito na Tabela 2, conforme item.4.1.1. A fração orgânica foi coletada na unidade do Direto do Campo, seguindo metodologia já utilizada nos ensaios preliminares.

Além da fração orgânica, que totalizou 52% do total da massa de resíduos em cada piloto, foi feito também um padrão para os outros materiais (não orgânicos) existentes como resíduos sólidos urbanos, seguindo estudos de Restrepo (2012) e informações obtidas na COMCAP - Companhia de Melhoramentos da Capital (Florianópolis, Santa Catarina). Na Tabela 4 encontra-se a caracterização da fração não orgânica utilizada para os pilotos.

Tabela 4 - Caracterização dos resíduos sólidos não orgânicos adicionais nos reatores pilotos

<b>RSU não orgânicos</b>	<b>%</b>
<b>Sacolas de supermercado</b>	3,5
<b>Sacos plásticos pretos</b>	1,5
<b>Copos Plásticos</b>	0,8
<b>Embalagens de doces</b>	0,6
<b>Garrafas PET</b>	9,5
<b>Jornais</b>	4,2
<b>Folhetes / revistas</b>	6,3
<b>Isopor azul</b>	0,004
<b>Isopor Branco</b>	0,1
<b>Luvas Cirúrgicas</b>	0,2
<b>Fraldas</b>	2,0
<b>Metais</b>	0,9
<b>Multicamadas (embalagens longa vida)</b>	3,8
<b>Tecidos</b>	10,6
<b>Vidros Brancos</b>	3,2
<b>Vidros marrons</b>	0,4
<b>Outros</b>	0,7

Fonte: A própria autora.

Nos reatores pilotos além dos RSU foi adicionado 50, 150 e 450 mg de NPsAg, com o quarto reator piloto funcionando como padrão para comparação. A gravimetria dos RSU foi realizada conforme NBR 10.007/2004 (ABNT, 2004). Os resíduos foram devidamente homogeneizados e compactados levemente em camadas. O material inserido em cada um dos três pilotos foi compactado manualmente com pás até atingir uma densidade equivalente a 0,4 t/m<sup>3</sup> (comumente em aterros sanitários a densidade chega a 0,7 t/m<sup>3</sup>, porém alcançar essa compactação nos pilotos manualmente não foi possível, além de que, se considerou que uma compactação maior poderia dificultar alguns processos de monitoramento, como a lixiviação). Os reatores pilotos finalizados e em operação estão ilustrados na Figura 5.

Figura 5 - Reatores Pilotos utilizados nesse estudo.



Fonte: A própria autora.

#### 4.1.4 Inserção das nanopartículas de prata nos resíduos sólidos

Em relação às NPAg, essas foram colocadas após preparo da massa de resíduos para cada piloto. As concentrações escolhidas seguiram o estipulado para os ensaios de atividade metanogênica específica, com resultados mais significantes, por isso foram escolhidas as concentrações mais elevadas, além do branco. As NPs de prata utilizadas são comerciais, doadas e/ou adquiridas de empresa privada, com a identidade em sigilo. As concentrações escolhidas foram 50, 150 e 450 mg.kg<sup>-1</sup>, diluídas em 2 L de água ultrapura, mais um piloto branco, sem adição e diluição da solução de nanopartícula de prata (na água ultrapura

adicionada igualmente). As soluções obedecendo as concentrações foram misturadas nas massas de resíduos sólidos fora dos pilotos, externamente em caixa de água, para alcançar maior contato das nanopartículas com toda a massa de resíduos. Após a mistura foi feito o preenchimento dos pilotos. Assim, originou-se os quatro reatores pilotos utilizados nesse estudo, com as seguintes divisões: RP1 – Branco; RP2 – 50 mg/kg; RP3 – 150mg/kg e RP4 – 450mg/kg.

#### 4.1.5 Dissolução de nanopartículas de prata em lixiviados sintéticos

Os experimentos de dissolução de nanopartículas de prata, testando e avaliando diferentes meios e concentrações, foram realizados em período de estágio sanduiche, no laboratório de engenharia civil e ambiental da Duke University, Carolina do Norte, Estados Unidos. Para tal, três diferentes concentrações de nanopartículas de prata em meio alcólico foram escolhidas: 5, 50 e 450 ppm, distribuídas em triplicatas em dois tipos de lixiviados sintéticos, sendo esses: um simulando um lixiviado “novo” (de um aterro sanitário jovem) e outro simulando um “velho” (de um aterro sanitário antigo ou em estabilização), além de Água Milli-Q como o branco, para comparação. O lixiviado jovem e o lixiviado velho foram preparados, respectivamente, para simular aqueles na fase acetogênica e na fase metanogênica em um aterro sanitário. Os lixiviados foram preparados e adaptados seguindo as concentrações propostas por Dan-A et al. (2017) e Hrapovic et al. (2001). Na Tabela 5 encontra-se as composições utilizadas para produzir os lixiviados sintéticos.

Tabela 5 - Composição da formulação dos lixiviados sintéticos utilizados

Reagente	Lixiviado “jovem”	Lixiviado “velho”
Acetato de Sódio	200 mg/L	0
Ácido Húmico	50 mg/L	250 mg/L
MgSO <sub>4</sub>	250 mg/L	150 mg/L
MgCl <sub>2</sub>	60 mg/L	60 mg/L
NH <sub>4</sub> Cl	382 mg/L	191 mg/L
CaCl <sub>2</sub>	83 mg/L	27 mg/L
FeCl <sub>3</sub>	8,7 mg/L	2,88 mg/L

Fonte: Adaptado de Dan-A et al. (2017).

Seguindo ainda esses autores que estudaram lixiviados sintéticos, o protocolo experimental das próximas etapas seguiu-se por métodos de difusão por membrana e/ou diálise – que são os métodos mais amplamente investigados para o teste de dissolução e liberação *in vitro* dos sistemas nanoparticulados (o método do saco de diálise, o método do saco de diálise reversa e os métodos de diálise lado-a-lado). Assim, as nanopartículas são adicionadas diretamente ao meio de liberação e as técnicas de separação de amostras, como ultracentrifugação com ultrafiltração centrífuga.

Na Figura 6 ilustra-se as principais etapas envolvidas no estudo de dissolução das nanopartículas de prata.

Figura 6 - Principais etapas envolvidas no estudo de dissolução das NP<sub>Ag</sub>



Fonte: A própria autora.

Toda a preparação ocorreu dentro de *glove box*, previamente preparada com N<sub>2</sub> para certificação de um ambiente anóxico. Os tubos foram envolvidos com papel alumínio para evitar interferências por radiação UV nas nanopartículas de prata. A adição das nanopartículas de prata foi feita com pipetas, e os tubos imediatamente fechados. A coleta de amostras se deu com tubos já fechados e tampa com borracha, por meio de seringa e agulha transpassando a borracha. As amostras coletadas em diferentes intervalos de tempo: 1 h, 7 h, 24 h, 72 h e 128 h. Após, preparadas em tubo de diálise, encaminhadas para centrifugação e analisadas por ICP-MS. Assim, a detecção de íons Ag dissolvidos foi realizada por espectroscopia de massa de plasma indutivamente acoplada (ICP-MS - juntamente com ultrafiltração centrifugação prévia).

#### 4.1.6 Toxicidade dos lixiviados com nanopartículas de prata

Esses testes foram conduzidos no Laboratório de Resíduos Sólidos (LARESO), no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) e no Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA). Foram coletadas três amostras de lixiviados nos meses de agosto, outubro e dezembro. Para iniciar os testes de toxicidade, foi realizado um teste de sensibilidade com dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ , onde cada lote de *Daphnia magna* é testado para determinar se os organismos são adequados para o teste de toxicidade aguda, seguindo a NBR 12713 (ABNT, 2016). Este método consiste na exposição de recém-nascidos *D. magna* (<24 h) à amostra (qualitativa) ou a várias diluições da amostra (quantitativa) até 48 h. diluições da amostra durante um período de até 48 h.

Durante este ensaio, foram utilizados cinco organismos teste por réplica e 16 réplicas foram realizadas, onde o valor padrão de dicromato de potássio foi de  $0,83 \pm 0,10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e diluições de 0,5; 0,7; 0,9 e 1,1, para o período de 24 horas. O teste de toxicidade aguda foi realizado de acordo com a NBR 12713 (ABNT, 2016), no LABTOX. Os neonatos com *Daphnia magna* com 2 a 26 horas de vida foram expostos a uma série de diferentes diluições da mesma amostra durante um período de 48 horas. Para os testes de toxicidade aguda, foram utilizadas amostras dos lixiviados dos reatores pilotos e da solução de nanopartículas de prata pura, com concentração de 10.000 ppm. Para cada teste, diferentes fatores de diluição foram utilizados em triplicata, além de frascos de controle (sem adição de NPAg).

Para cada concentração, a imobilidade e/ou a mortalidade dos organismos foram observadas após o período de exposição de 24 e 48 horas, fechando o teste após 48 horas. Os resultados dos testes de toxicidade aguda foram expressos como porcentagens de organismos mortos e/ou imobilizados em cada concentração, como CL50 e/ou CE50, que é a expressão matemática da dose e/ou concentração da substância causando morte/imobilização de 50% da população exposta.

## 4.2 PROTOCOLO OPERACIONAL E ANALITICO DOS REATORES PILOTO

A operação e monitoramento dos reatores pilotos foi realizada diariamente no primeiro mês após instalação, passando para semanalmente nos próximos 18 meses. O funcionamento foi monitorado operado com variáveis controladas pela equipe, como os fatores de alimentação (a simulação de precipitação), o escoamento, a infiltração, o armazenamento de água na base, e aos produtos gerados, tanto pelo lixiviado, ou pela parte superior com os gases gerados. Sistemáticamente foram coletadas amostras de líquidos, sólidos e gases para determinação de parâmetros físico-químicos e microbiológicos como: pH, DQO, AGV, NTK, metais, sólidos, concentração de metano, dióxido de carbono, e demais descritas no tópico a seguir (APHA, 2005; WHO, 1979; PALMISANO et al., 1993).

### 4.2.1 Operação e monitoramento dos lisímetros

O monitoramento foi realizado com o objetivo de analisar a evolução do processo degradativo dos resíduos no interior dos reatores. Basicamente, foram monitorados:

- Operação e monitoramento dos líquidos: Simulação de pluviometria e geração e captação de lixiviado para análises biofísico-químicas: Após preenchimento dos lisímetros com a colocação dos resíduos com diferentes concentrações de nanopartículas de prata, iniciou-se a saturação de cada reator, para assegurar a geração semanal de lixiviado. Assim, foi adicionado em cada piloto, na superfície, um total de 8 litros de água ultrapura, seguido por 2 litros de inóculo. Após isso, os pilotos foram fechados e isolados, para se iniciar a condição anaeróbia. Foi aguardado 24 h e avaliado a umidade de cada um na base, bem como a produção de lixiviado. Para a manutenção dessa condição foi determinado um regime cíclico e constante de entrada e retirada de líquido. O regime hídrico foi escolhido considerando a simulação de chuva e a necessidade de geração de lixiviado para as análises. Assim, foi considerado a média de precipitação mensal e anual dos últimos 10 anos para a

região da Grande Florianópolis - Santa Catarina - Brasil (EPAGRI / CIRAM / INMET, 2016), sendo que os valores médios mensais registrados e disponibilizados apresentaram valores entre a mínima de 19 mm (junho 2006) e a máxima de 557,8 mm (novembro 2008). Assim, considerando uma quantidade mínima de lixiviado para realização das análises, juntamente com análise dos dados reais médios, adotou-se a adição de 500 mL semanais de água ultrapura em cada piloto (por meio de bombas automáticas, instaladas na parte superior de cada reator piloto) o que corresponde a uma precipitação mensal de 64 mm (por meio das bombas e mangueiras instaladas para cada um), acompanhada da posterior retirada semanal de 500 mL de lixiviado, pelas mangueiras na parte inferior e com armazenamento em frascos que eram mantidos refrigerados. Esse regime hídrico constante foi escolhido para assegurar a retirada constante de lixiviado e evitar problemas de quantidade de líquido no interior do piloto.

- Sólidos: comportamento da massa de resíduos. Cada piloto foi monitorado visualmente com a ajuda das janelas instaladas, verificando como a massa de resíduos se comportava a cada simulação pluviométrica e no decorrer no tempo. A altura dos resíduos, adensamento, presença de mudança de cor, altura, presença de fungos, eram devidamente anotados.
- Gases: geração associada a composição química; composição do biogás. A geração de gases, registrada na parte superior, era acompanhada de caracterização da composição do gás, quantificados utilizando o analisador de gases portátil da marca *Landtec*, modelo GEM 5000. Foram coletadas amostras de gás diretamente dos pilotos, com esse aparelho portátil, com anotações dos dados quali-quantitativos da mistura de gases do biogás. O biogás gerado foi coletado por meio de mangueira acoplada a saída do piloto. O aparelho possui ainda uma célula acoplada para medição de H<sub>2</sub>S, com uma faixa de medição de 0 – 200 ppmv. Este equipamento realiza a medição de concentrações, em percentagem de volume, de metano, dióxido de carbono, oxigênio e o balanço (mistura dos demais gases). Este medidor possui uma bomba interna que retira amostras de gases com uma vazão mínima de 10<sup>-3</sup> L/s, através de uma mangueira posicionada na válvula específica de saída de gases dos lisímetros.

#### 4.2.2 Amostras e análises físico-químicas

As coletas foram realizadas semanalmente nos primeiros seis meses, e quinzenalmente nos próximos 12 meses, considerando a diminuição de mudanças nos resultados entre as análises. O líquido de escoamento inferior (lixiviado) era então coletado, armazenado em frascos e acondicionados e mantidos em refrigeração, para a continuidade nas análises químicas, físicas e biológicas (descritas no próximo tópico). A temperatura foi mantida constante em todo o experimento, com auxílio de aquecedor elétrico em 36° C, e monitoramento da temperatura com termômetro *in loco* para cada lisímetro. Essa temperatura foi escolhida pois favorece os micro-organismos mesotérmicos. As análises de todos os parâmetros analíticos físico-químicos foram realizadas segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Os ST foram obtidos através da evaporação da amostra, acondicionada em cadinhos, colocados em estufa, durante 24 h, a 105° C. Após a evaporação da amostra os cadinhos são levados para a mufla com temperatura de 550° C, durante 180 minutos, e com a calcinação da amostra, possibilita-se a obtenção dos resultados dos sólidos totais fixos (STF). Já para o cálculo dos sólidos totais voláteis (STV), foi utilizada a diferença entre ST e STF. Para a determinação de Nitrogênio Total, Fósforo Total e COT, o preparo das amostras seguiu a metodologia adaptada do procedimento de preparo de amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais segundo Normativa Nº 28/2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

O método de NTK utilizado consiste em adaptação da descrição das normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e de FOSS (2001), segundo as quais um digestor é aquecido a 420° C, para a proteína ser digerida em uma mistura de ácido sulfúrico e catalisador (sulfato de potássio e de cobre), e em seguida destilada em um frasco contendo solução indicadora (ácido bórico, vermelho de metila e verde de bromocresol). Os equipamentos *Automatic Kjeldahl Digester DKL* (VELP Científica) e destilador automático *UDK 159 Series* (VELP Científica) foram utilizados.

Para as análises de acidez total e alcalinidade total o método utilizado foi proposto por Carneiro (2005), utilizando uma proporção de 1:10 de resíduo sólido triturado e água deionizada, mantendo a amostra em agitação constante por 2 horas. Após este tempo a amostra é deixada em repouso, por 30 minutos. O pH da mistura deve ser avaliado imediatamente após o tempo de agitação pelo método Eletrométrico (*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* 20Th – APHA-AWWA-WEF - método 4500 H+ - B).

A alcalinidade do substrato e do efluente foi aferida por meio da análise de 50 ml de amostra e adição de solução padronizada de ácido sulfúrico. Após aferir o pH a titulação é então realizada até se obter o pH de 5,75 e o volume de ácido utilizado é registrado. Ao atingir pH de 5,75 deve-se continuar a titulação até se obter pH de 4,3, o volume de ácido utilizado é novamente registrado. O cálculo da alcalinidade total e parcial, é expressa em carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , por ser o padrão utilizado para determinar a concentração de soluções ácidas. A acidez é feita aproveitando a amostra utilizada para determinação da alcalinidade, onde essa solução é levada para aquecimento, durante 3 minutos após fervura, e então procede-se a titulação do pH 4 ao 7.

Para a determinação da DQO foi utilizado metodologia descrito no *Standard Methods* (APHA, 1998), que consiste na adição de 2 ml da amostra em tubo de ensaio contendo o reagente Kit DQO HACK. As amostras foram diluídas na proporção de 1:50, em água ultra pura, para obter resultados com maior confiabilidade na leitura do equipamento. Posteriormente os frascos são colocados em bloco digestor a 150°C por 2 horas para digestão. Após o término do tempo de digestão, os tubos são retirados do aparelho para resfriar e procede-se a leitura no espectrofotômetro, Hach® DB 2800, com um comprimento de onda de 625 nm. As análises físico-químicas gerais das amostras são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Métodos analíticos e frequência das análises

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>
<b>pH e temperatura</b>	Potenciométrico*
<b>Acidez total</b>	Titulométrico**
<b>Alcalinidade total</b>	Titulométrico 2320B**
<b>Ácidos Graxos Voláteis (AGV)</b>	Cromatografia Gasosa HP 5890
<b>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</b>	Titulométrico 5220D**
<b>Nitrogênio Total Kjhedal (NTK)</b>	Destilação Kjhedal**
<b>Nitrogênio Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	Titulométrico 4500C**
<b>Fósforo total (P<sub>t</sub>)</b>	Método Vanadatolibdato 4500C**
<b>Carbono Orgânico Total</b>	Oxidação por combustão catalítica – TOC-L CSH Shimadzu
<b>Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais Fixos (STF)</b>	Método evaporação em chapa aquecida 2540 **
<b>Cloreto, Fósforo, Nitrito, Nitrato, Sulfato</b>	Cromatografia iônica – Dionex
<b>Ag, Cu, Cr, Pb, Ni, Cd, Fe</b>	AASatomição por chama (Varian-50B)

A determinação dos AGV foi realizada por meio de cromatografia gasosa utilizando o equipamento HP 5890 Series II equipado com Detecção por Ionização de Chama e coluna capilar DB-WAX (polar), feita de polietilenoglicol (PEG) (Figura 7) e programação sugerida pelo fabricante (Tabela 7). Foram empregadas temperaturas de injeção e detecção de 230° C e 250° C, respectivamente, rampa de aquecimento conforme valores apresentados na Tabela 7, ar sintético e Hidrogênio (H<sub>2</sub>) para queima e Nitrogênio (N<sub>2</sub>) como gás de arraste com pressão de 5psi ou 0,35 kg/cm<sup>2</sup>. O processo de extração das amostras ocorre com a da adição de 1g de Cloreto de Sódio; 200 µL de Ácido Sulfúrico; 200 µL de Ácido Crotônico (padrão interno) e 600 µL de Éter Dietílico (solvente). O padrão interno utilizado contém os seguintes ácidos: iso-butírico, butírico, valérico, iso-valérico. Os cromatogramas resultantes foram obtidos por um registrador-integrador computadorizado (*software Agilent HP ChemStation Instrument 1*).

Figura 7 - Equipamento utilizado para determinação de AGV (Cromatógrafo a gás HP 5890 Series II)



Fonte: A própria autora.

Tabela 7- Programação de temperatura utilizada para análise de AGV

<b>Etapa</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura Final (°C)</b>	<b>Tempo de permanência da temperatura (min.)</b>
<b>1</b>	8,0	150,0	Até atingir 150 °C
<b>2</b>	30,0	200,0	10,0

Identificação de AGV foi obtida por comparação com os padrões analíticos fornecidos pelo equipamento para ácido isobutírico, ácido butírico, ácido isovalérico e ácido valérico. O volume de injeção foi de 10 µl, e a fase móvel utilizada de 0,1% de ácido o-fosfórico circulada a 0,8 mL/min em temperatura ambiente, seguindo o já descrito por Yang et al. (2012b).

#### 4.2.3 Amostragem e análise microbiológica

A identificação dos grupos microbianos presentes nas amostras foi realizada pela empresa Neopropecta Microbiome Technologies, por meio da técnica de sequenciamento do DNA bacteriano de nova geração. Para tanto, as datas de amostragem foram escolhidas e selecionadas de modo possibilitar a verificação das comunidades microbianas presentes em diferentes fases de biodegradação dos resíduos no interior do lisímetro, tomando como base outros estudos semelhantes.

Assim, foi definido o seguinte intervalo de amostragens de cada piloto, considerando a segunda semana dos seguintes meses de amostragem: Agosto 2016, Outubro 2016, Fevereiro de 2017, Junho de 2017 e por último Janeiro de 2018. Nessa amostragem era coletado de cada piloto uma quantidade de 50 mL, quantidade essa necessária para posterior centrifugação e formação de pellet com material sólido. Assim, o líquido era centrifugado por 10 minutos a 5000 rpm, o sobrenadante era descartado e o que se formava ao fundo (sedimentado sólido de aproximadamente um a dois gramas) era imediatamente congelado e armazenado para coleta pela empresa. Na empresa, o procedimento de análise das amostras teve seu início com a extração do seu DNA genômico usando um kit comercial (Power Soil Mobio), seguido de amplificação da região V3-V4 do DNAr 16S, a partir dos *primers* 341F 5'-CCTACGGGRSGCAGCAG-3' (WANG e QUIAN, 2009) e 806R 5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3' (CAPORASO et al, 2012).

Após a amplificação do marcador, foram incorporados os adaptadores com os indexes, compatíveis com a tecnologia de sequenciamento Illumina Truseq e realizado o sequenciamento utilizando o kit Truseq V2 300 ciclos, com uma corrida single-end de 300 nucleotídeos. A identificação taxonômica foi realizada usando cutoff de 99% de identidade contra o banco de dados de referência acurado da Neoprosecta Microbiome. Os primers utilizados pela plataforma da empresa para procariotos foram PRK 314F e PRK 806R, que por sua característica de universalidade, permitiram identificar organismos tanto do domínio Bacteria quanto do domínio Archae. Subsequentemente, os dados foram processados por *software* especializado (Epiome®) e passados para uma plataforma específica para análise e interpretação dos resultados. A diversidade filogenética das comunidades bacterianas nas diferentes condições operacionais foi avaliada nos níveis de filo e gênero.

#### 4.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Foram feitas análises estatísticas e de multicritério dos dados com o *software* Statistica 8.0. Foi verificado a significância das diferenças (para um intervalo de confiança de 95%)

entre os grupos, considerando análises de distribuição, significância e correlação entre os parâmetros. Foram feitos testes e simulações com o banco de dados e/ou calibração com dados obtidos experimentalmente em todas as semanas, finalizando nos dados obtidos para 18 meses, ajustando o modelo para que fosse mais próximo possível da realidade mensal.

Ao final, o objetivo foi o de aferir o desempenho do lisímetro com as nanopartículas de prata em diferentes condições. As informações geradas nos esforços experimentais foram ser sintetizadas de uma maneira que facilite a interpretação entre os pesquisadores, com a geração de um quadro de avaliação de cada lisímetro e do experimento como um todo, relacionando com as interações complexas e dinâmicas dos nanomateriais com o meio em que estão inseridos.

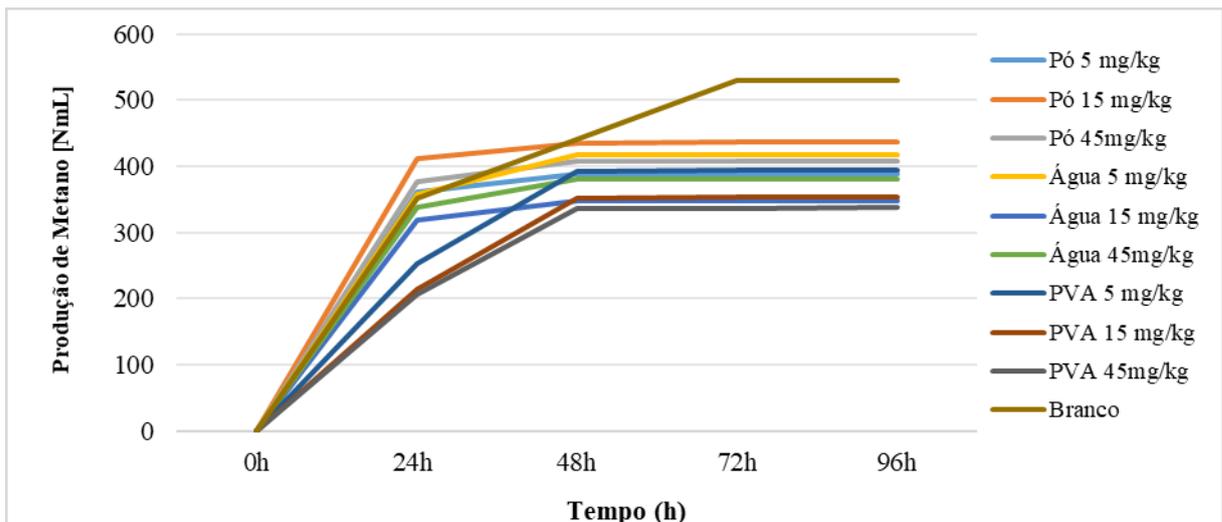
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ENSAIOS PRELIMINARES: ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA

Os testes iniciais se basearam em ensaios específicos de atividade metanogênica para determinar as concentrações de nanopartículas a serem introduzidas na unidade piloto e verificar as possíveis influências das nanopartículas de prata na degradação anaeróbia de um substrato composto por resíduos sólidos urbanos. Neste sentido, experimentos foram realizados com diferentes tipos de nanopartículas de prata e diferentes concentrações destas nanopartículas, conforme Tabela 3 apresentada em materiais e métodos.

A Figura 8 apresenta os primeiros resultados dos ensaios realizados, Experimento 1, nanopartícula de prata com 5000 ppm de concentração comercial, e concentrações de 5, 15 e 45 mg.kg<sup>-1</sup> de resíduos sólidos urbanos, a partir de médias de valores dos ensaios em triplicata para diferentes tipos (pó, água e PVA) e concentrações de nanopartículas de prata (5, 15 e 45 mg.kg<sup>-1</sup> RSU).

Figura 8 - Produção de metano para diferentes tipos e concentrações de nanopartículas de prata.

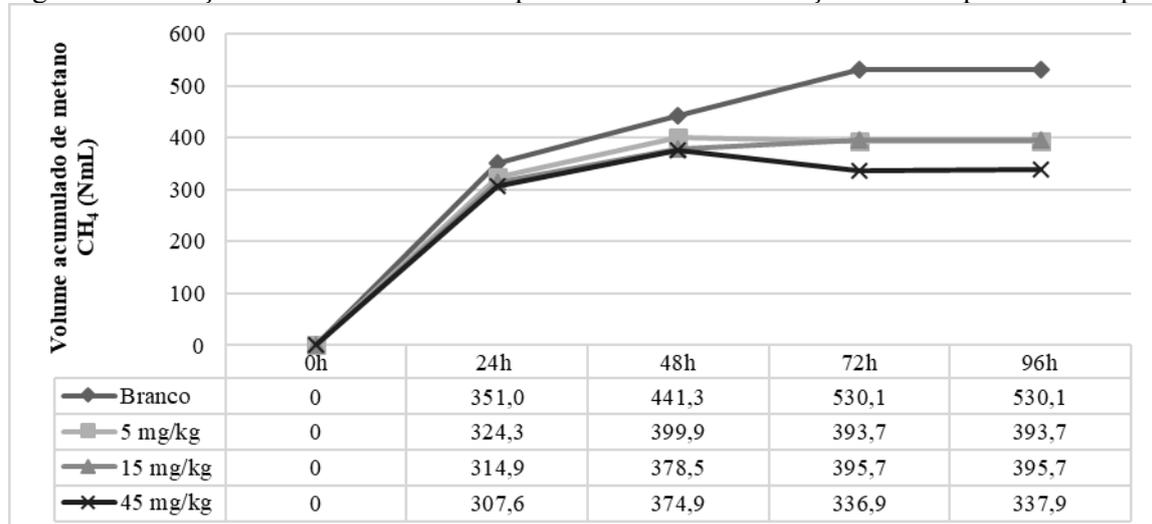


Os resultados obtidos mostram que as mudanças mais significativas se situam nas horas iniciais da produção de gás (até 48h), estabilizando posteriormente. A Figura 8 apresenta a produção de metano produzido nos reatores em três configurações independentes (Experimentos 1, 2, 3), cada sistema composto de 15 reatores, ensaios realizados em triplicata. Nas primeiras 48 horas do ensaio, ocorre aumento da produção de metano, semelhantes para todas as concentrações testadas. Após este período inicial (até o terceiro dia), é possível observar alguma influência das diferentes concentrações de NPAg, observando-se diferenças no comportamento metanogênico em função destas diferentes concentrações de nanopartículas.

Todos os experimentos foram conduzidos durante ao menos duas semanas, mas observou-se que após uma semana uma fase estável foi alcançada e não houve mais mudanças no volume acumulado de metano, assim, os gráficos apresentam o comportamento inicial dos experimentos até a estabilização.

Na Figura 9 pode se observar o gráfico com a produção de metano para os três primeiros experimentos, com as mesmas concentrações testadas para os diferentes tipos de nanopartículas de prata. Pode-se observar que, a partir do quinto dia, a produção de metano é inexistente para todos os frascos, mas o branco foi o último a parar a produção diária. Tanto a concentração branco, como a concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> interromperam completamente a produção de metano no oitavo dia.

Figura 9 - Produção de metano acumulada para diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

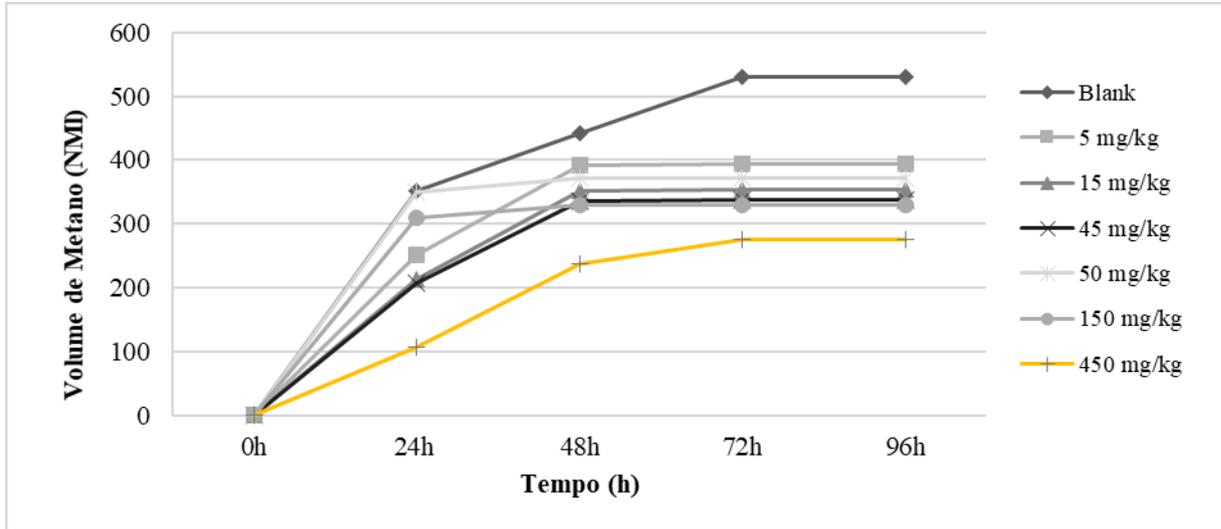


A avaliação entre estes experimentos, com os diferentes tipos de nanopartículas de prata, comparando as diversas concentrações no mesmo meio e suas respectivas diferenças, mostrou que, embora a produção média dos controles brancos tenha sido maior que todas as outras condições testadas, não houve variância significativa da produção de metano entre os três tipos de nanopartículas - SiO<sub>2</sub>, água ou PVA ( $p = 0,09$ ), para as mesmas concentrações. Ao considerar as concentrações, para todos os tipos de nanopartículas, verifica-se que entre 5 e 15 mg.L<sup>-1</sup>, não há diferença, apenas a produção média de metano para 45 mg.L<sup>-1</sup> foi menor que os demais grupos. Essa diferença pode ser vista na Figura 10, onde as médias dos resultados obtidos nos três experimentos foram comparadas para cada concentração. Resultados semelhantes foram encontrados com nanopartículas de Titânio, Zinco e Prata, sugerindo que baixas concentrações não são suficientes para atingir significativamente a inibição de geração de metano (BOLYARD; REINHART; SANTRA, 2013).

As concentrações de 15 e 45 mg.L<sup>-1</sup>, tiveram sua produção interrompida (mostrando estabilidade) antes e mostraram menor atividade metanogênica, com menor acúmulo final de metano também. A concentração 15 mg.L<sup>-1</sup>, teve um pico de produção no segundo dia, estabilização da mesma quantidade para os dias seguintes, até a parada completa no sétimo dia. Uma diferença ligeiramente maior para o grupo NPAg\_PVA, considerando que é o tipo mais comercializado.

A partir da análise destes experimentos preliminares, o procedimento metodológico adotado foi de aumentar consideravelmente as concentrações em nanopartículas (10 vezes), através da implementação do Experimento 4. Assim, todas as curvas de produção de metano para as 6 diferentes concentrações (Experimentos 3 e 4) foram comparadas para as nanopartículas de prata estabilizadas em PVA, mostradas na Figura 10.

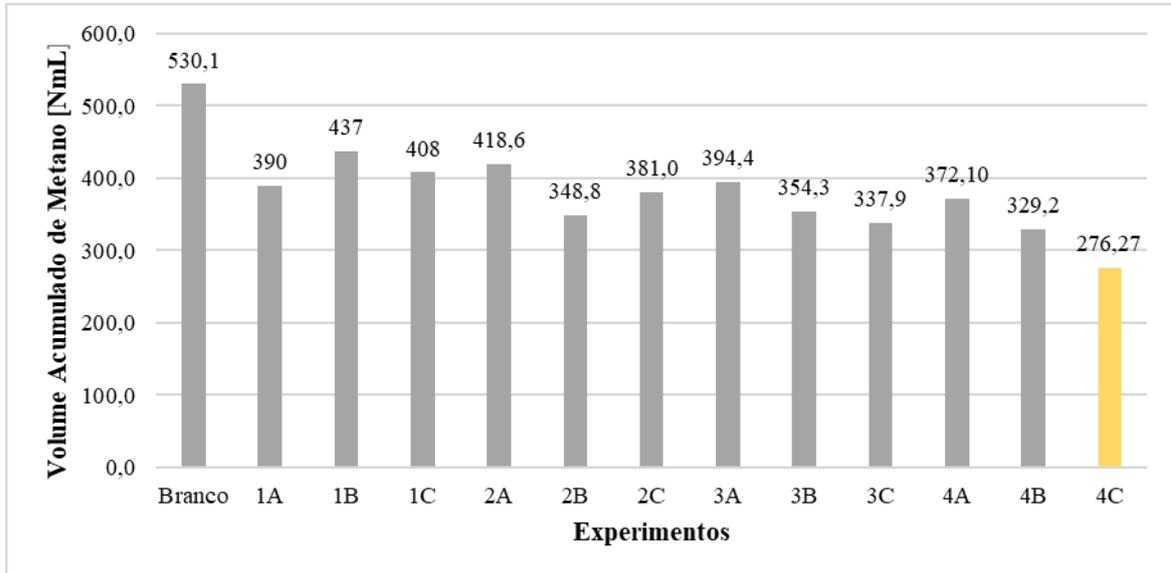
Figura 10 - Produção de metano para seis diferentes concentrações de NP<sub>Ag</sub>\_PVA



Observou-se que não há diferença significativa entre as concentrações de 5, 15, 45, 50 e 150 mg.kg<sup>-1</sup>, considerando que com 50 mg.kg<sup>-1</sup>, os resultados foram próximos a 5 e 15 mg.kg<sup>-1</sup>, e com 150 mg.kg<sup>-1</sup> a produção da curva média foi comparável a 45, 50 e 15 mg.kg<sup>-1</sup>. Contudo, observa-se que a produção média de metano para 450 mg.kg<sup>-1</sup> foi significativamente menor que os demais grupos (276 NmL contra 530 NmL). Essa diferença pode ser vista também quando se compara o metano acumulado final total (Figura 11).

Com exceção do Experimento 2, que não apresentou o menor valor, para todos os experimentos observa-se a diminuição na produção de metano considerando o aumento da concentração de nanopartículas de prata. A Figura 11 mostra os principais valores para o total de metano acumulado produzido em todos os experimentos, para todas as condições. Considerando o total de metano acumulado durante todos esses experimentos, os grupos brancos de controle, resultaram em um valor médio com o maior volume cumulativo total de metano (média de 530 NmL).

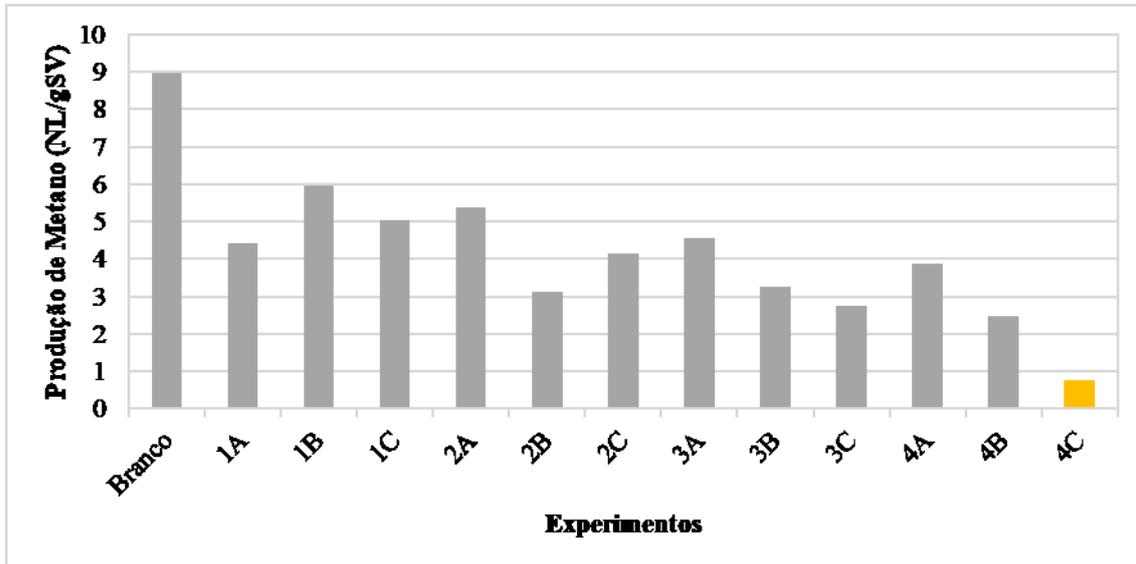
Figura 11 - Metano total acumulado para as diferentes concentrações de NPAg



Labatut et al. (2011) observaram um valor de potencial de metano de  $243 \pm 59 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{VS}$  para esterco leiteiro, que é próximo aos valores obtidos no presente trabalho. A acidogênese da glicose é concluída em cerca de 20h e a metanogênese em cerca de 200 h (KALYUZHNYI et al., 1998). Outra questão importante a considerar é a existência de uma atividade inerente que tem início lento, aumentando posteriormente, como poderia ser o caso de alguns experimentos, ocultando a diferença entre 5, 15 ou  $45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  em poucos dias. Isso pode acontecer devido a vários fatores que podem alterar o comportamento das nanopartículas em um meio específico.

Finalmente, observa-se que a principal diferença é para a concentração de  $450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a qual apresentou uma redução na produção final de metano em quase a metade do valor dos controles dos brancos, que foi inferior a 44,8%. Neste contexto, na Figura 12 apresenta-se a produção média específica de metano (litro de metano por grama de sólidos voláteis (SV) adicionado (NL / gSV) de cada um dos quatro experimentos com diferentes concentrações e tipos de nanopartícula, das primeiras 200h dos testes.

Figura 12 - Produção de metano por massa de sólidos voláteis do substrato (NL/gSV)



Observa-se que, embora as diferenças no desenvolvimento sejam limitadas em alguns casos (como para tipos diferentes, mas mesmas concentrações), há variações claras quando comparadas à média do branco, bem como para a concentração mais alta no Experimento 4 (4C com a diferença principal para 450 mg.kg<sup>-1</sup>). A maioria dos estudos que descrevem a digestão anaeróbica são sobre a co-digestão com outros resíduos orgânicos. No presente trabalho, os substratos são bem conhecidos, assim como os diluídos com nanopartículas de prata e inóculo, de modo que a influência associada aos compostos inibidores na produção de metano não poderia ser a razão para os diferentes resultados.

Outra hipótese a ser considerada é a alteração do pH ao longo dos dias, o que poderia afetar também a atividade microbiana, produzindo assim uma inibição parcial do processo (VALERO et al., 2016). No entanto, como este outro estudo descreveu, não é provável porque a quantidade de alcalinidade no meio é fornecida pelo inóculo usado, com as nanopartículas, deve evitar quedas no pH. Assim, as diferenças encontradas devem ser cuidadosamente estudadas, uma vez que vários fatores estão envolvidos no potencial metanogênico. Yang et al. (2012a) também não encontrou diferenças significativas em um teste de menos de duas semanas com lama. Os autores indicam que a liberação de íons de prata é uma das razões mais importantes para causar inibição do crescimento bacteriano (SINTUBIN et al., 2011).

Portanto pode ser que essas condições (incluindo o tempo curto) não favoreçam a liberação necessária para se observar influências significativas. A digestão anaeróbica a longo prazo pode resultar em diferentes dissoluções de nanop prata e outros arranjos de liberação de  $\text{Ag}^+$ , que podem afetar as comunidades de metano e a produção de metano. No entanto, deve-se mencionar que as informações da primeira semana de degradação biológica anaeróbica podem revelar muitas informações sobre possíveis efeitos tóxicos e a taxa do processo de degradação. Yang et al. (2012a) verificaram que na presença de solução nutritiva, não houve diferenças significativas entre os grupos controle, com NP Ag ou com a prata iônica, com concentrações de 10 e 40 mg/kg. O que deu mais diferença foi a mistura de origem, pois, quando sem solução de glicose ou nutritiva, a produção de biogás caiu em aproximadamente 50%.

É importante notar que as maiores concentrações testadas (150 e 450  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) de nanopartículas de prata provavelmente não são encontradas em resíduos sólidos urbanos ou em aterros sanitários, mesmo quando as nanopartículas passam por transformações e a principal forma encontrada em aterros sanitários podem ser como íons de prata. A influência da prata pode ser atribuída à liberação de íons de prata e, no lodo, por exemplo, as concentrações de prata preditas variam de 7 a 39  $\text{mg.kg}^{-1}$  (BLASER et al., 2008). Assim, esses altos valores foram uma condição de teste de uma ocasião extrema para comparar se há uma diferença significativa com concentrações menores ou maiores.

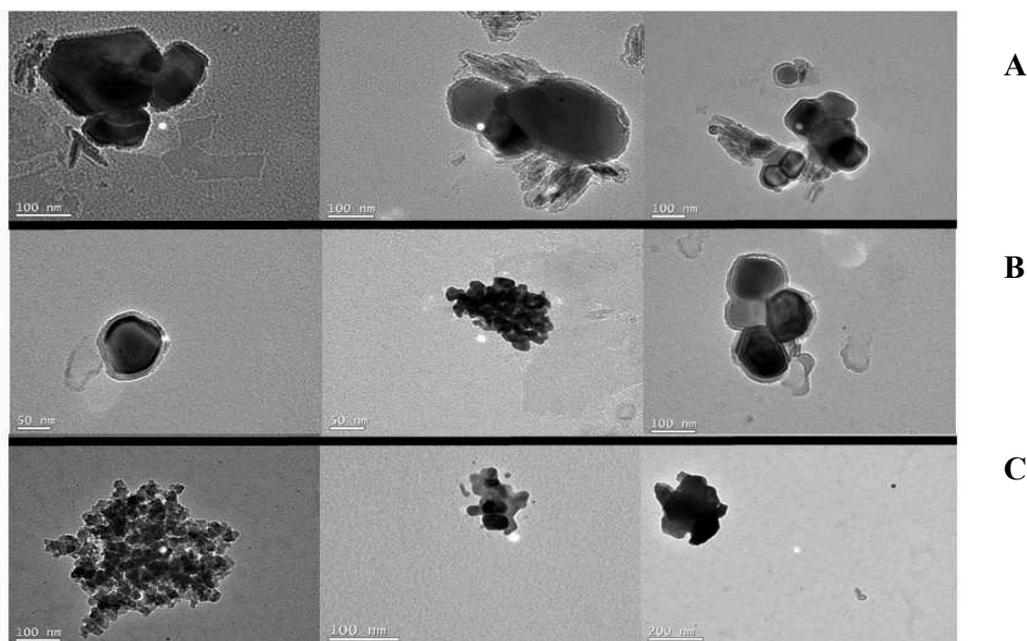
Em conclusão, foi observada uma influência, no entanto, todas as interações de nanopartículas com diferentes substratos são desconhecidas, assim como fatores relacionados ao comportamento e estabilidade de nanopartículas.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os três tipos de nanopartículas de prata utilizados ao longo dos estudos foram submetidos a análises de MET, verificando a morfologia, tamanho e diâmetro médio das nanopartículas, além da averiguação do potencial Zeta ( $P\zeta$ ), para análise da estabilidade das

suspensões, e do diâmetro efetivo (HE). Uma análise DLS também foi realizada, para se verificar os tamanhos médios das nanopartículas e o índice de polidispersão. A partir das análises de MET, podemos observar aglomerações e os resultados da distribuição de nanopartículas foram geralmente consistentes com aqueles por DLS. As imagens MET são apresentadas na Figura 13, onde algumas diferenças entre esses tipos podem ser observadas, como as diferentes formas, aglomerações e tamanhos.

Figura 13 - Nanopartículas de Prata utilizadas nos experimentos (A - nanopartículas em pó com sílica, B - NP de Prata no meio aquoso e C - NPAg em PVA como estabilizante)



As imagens MET confirmam a presença de nanoestruturas e a forma característica circular das nanopartículas. Na primeira imagem (A) da Figura 13 pode-se analisar algumas partículas provavelmente unidas, e também a presença de estruturas que se assemelham a cristais, o que pode estar relacionado com a presença de sílica na composição do nanopartícula em pó. Na segunda figura (B) as nanopartículas apresentam aglomeração, mas não se notou a adesão de outros tipos de estruturas. Na terceira imagem (C) encontram-se as nanopartículas aparentemente menores, unidas em aglomerados. Os tamanhos calculados pelo leitor de imagens variaram de 20 nm a 90 nm.

Comparando os meios de dispersão e a homogeneização das amostras, pode-se observar a formação de alguns aglomerados micrométricos para todas as amostras, que pode ser explicado por aumento de força iônica do meio. Imagens de microscopia geralmente demonstram essa variação de tamanhos de partícula para partícula (BOLYARD et al., 2013), talvez estando relacionado com a dissolução metálica incerta da prata (REINHART et al., 2012).

O potencial Zeta e o diâmetro hidrodinâmico mostram alterações de acordo com o tipo da nanopartícula. No geral, soluções de nanopartículas de prata tendem a ser instáveis, considerando as grandes mudanças que podem ocorrer como a oxidação, aglomeração, ionização e solidificação. A mudança de carga (positivas ou negativas) também podem sinalizar diferenças entre diferentes meios de dispersão. Os dados médios encontrados para as nanopartículas estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Tipos de nanopartículas e principais parâmetros de caracterização

<b>Tipo de Nanopartícula</b>	<b>Potencial Zeta</b>	<b>DP</b>	<b>Diâmetro Efetivo</b>	<b>DP</b>
NPAg_Pó	2,23	5,29	3916,12	277,9
NPAg_Agua	0,63	4,92	76,7	1,14
NPAg_PVA	-1,19	5,54	4157,73	157,15

A mudança da carga de Pz para uma carga negativa foi observada em meio PVA. Essa característica foi observada por Seo et al. (2014), que verificaram a variação da carga de nanopartículas de ZnO Pz de  $+1,7 \pm 0,03$  em água moderadamente dura para  $-8,1 \pm 0,02$  em meios de água dura, e associaram essa mudança com o aumento da força iônica. Zhang et al. (2008) óxidos metálicos NP e concluíram que a mudança de carga ocorre devido aos grupos aniônicos funcionais carregados negativamente que podem adsorver na superfície do NP e fornecer carga negativa para as partículas, independentemente de as partículas terem, originalmente, carga positiva ou negativa superfícies.

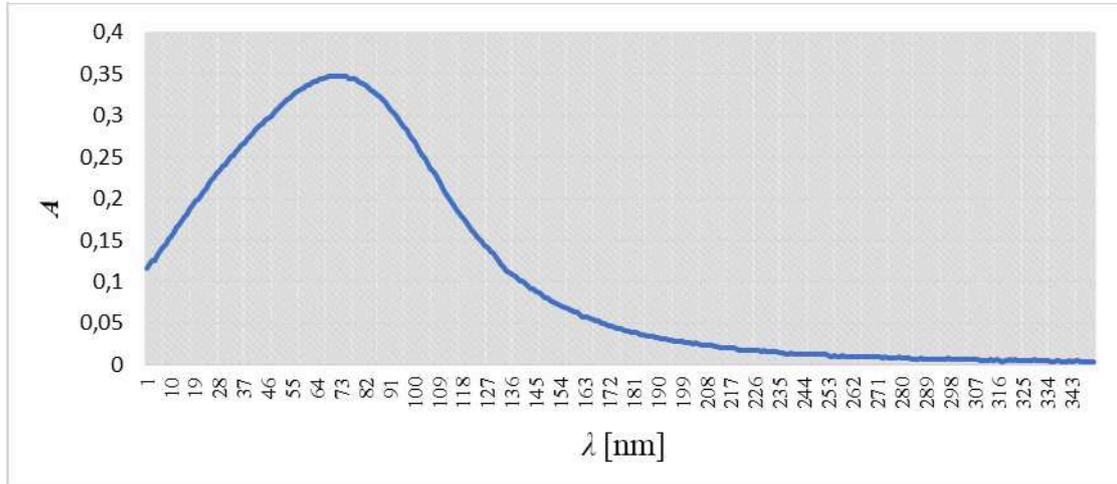
Han et al. (2014) também observaram redução de Pz com o aumento da força iônica. Baalousha et al. (2013) mostraram que cátions bivalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , em meio

aquoso, causam maior aglomeração de NP do que os cátions monovalentes, questões que podem ser discutidas sobre nanopartículas de mídia. Em geral, os tipos de NP de Prata têm uma estabilidade variável e tendem a perdê-lo quando em contato com diferentes meios. A diferença de estabilidade entre as suspensões também pode estar relacionada ao uso de diferentes agentes redutores e estabilizantes. O diâmetro foi menor quando está em meio aquoso, portanto, considerando que para analisar a nanopartícula sólida temos que fazer uma diluição em meio aquoso, esse valor é menor. Os valores altos podem mostrar a aglomeração de nanopartículas (MATIAS et al., 2015).

Segundo Malvern (2004), as partículas são consideradas estáveis quando apresentam Pz próximo a +/- 30 mV. As nanopartículas de prata possuem instabilidades, por ionização, agregação e outras transformações, que podem gerar resultados diferentes. O diâmetro efetivo pode aumentar à medida que o poder iônico aumenta no meio em que eles foram dispersos. A mudança da carga de Pz para uma carga negativa foi observada em meio PVA. Essa característica foi observada por Seo et al. (2014), que verificaram a variação da carga de nanopartículas de ZnO (Pz de  $+1,7 \pm 0,03$ ) em água moderadamente dura para  $-8,1 \pm 0,02$  em meios de água dura, e associaram essa mudança com o aumento da força iônica.

Zhang et al. (2008) estudaram NP de óxidos metálicos e concluíram que a mudança de carga ocorre devido aos grupos aniônicos funcionais carregados negativamente que podem adsorver na superfície do NP e fornecer carga negativa para as partículas, independentemente de as partículas terem, originalmente, superfícies com carga positiva ou negativa. A análise de dados de espalhamento dinâmico de luz DLS mostrou que o tamanho médio das partículas sintetizadas são 51,92 nm e o valor do PDI (Índice de Polidispersividade) foi de 0,093. O pico único obtido (no espectro de excitação por UV-Vis) indica que as nanopartículas de prata não possuem polispersividade no tamanho, indicando uma boa síntese (MAHL et al., 2011), e estão e médias com tamanhos entre 53 a 92 nm, como pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14 - Espectro de excitação obtido por UV-Vis para NPAg\_PVA.



A empresa cedeu boletins técnicos e de segurança do produto comercializado, com outras informações, que se encontram nos anexos. Os resultados obtidos nas análises das caracterizações foram confrontados com os cedidos pela empresa, e apresentaram similaridade.

### 5.3 MONITORAMENTO DOS LISÍMETROS

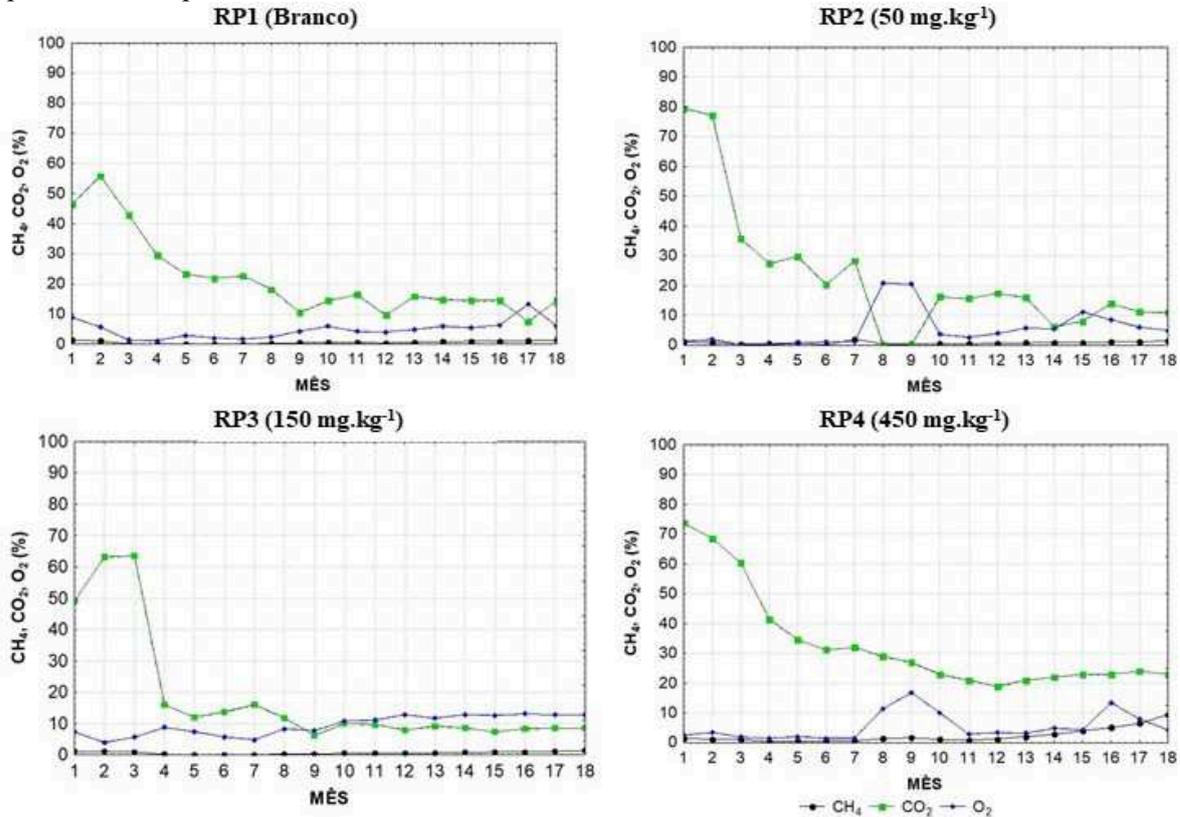
O monitoramento dos reatores pilotos foi constante, com visitas diárias e coletas semanais, para se garantir a boa operação do experimento. Os reatores pilotos foram mantidos por três anos, com monitoramento e coleta de material por dois anos. Problemas no decorrer desse tempo de monitoramento, como possíveis vazamentos, percolação, entrada de oxigênio ou instabilidade de suportes eram corrigidos imediatamente. Para esse trabalho, são apresentados os resultados compilados em um período dos primeiros 18 meses, iniciando em agosto de 2016 e finalizando em janeiro de 2018.

A seguir serão apresentados os resultados dos principais parâmetros avaliados em análises multivariadas de distribuição ao longo do tempo, agrupadas pelos reatores pilotos, e posteriores discussões.

#### **5.3.1 Monitoramento gasoso**

A seguir estão apresentados os resultados do monitoramento gasoso qualitativo para  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  (Figura 15) e  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 16).

Figura 15 - Dados do monitoramento qualitativo dos gases avaliados, ao longo do tempo, para os quatro reatores pilotos.



Nos gráficos da Figura 15 pode ser verificado o comportamento gasoso geral dos quatro reatores pilotos. Iniciando pelo RP1, o branco, pode-se observar as leituras qualitativas iniciais e finais de metano praticamente iguais (1,3 % em agosto de 2016 e 1,4 % em 2018). No meio do monitoramento, entre os meses de novembro 2016 a junho 2017, os valores não passaram de 0,5 % de CH<sub>4</sub>. Já o CO<sub>2</sub> ficou com valores mais altos no início do experimento, três meses entre 40 % a 55 %, e depois foi decaindo gradativamente até 14,5 % ao final em janeiro 2018. Para esse piloto não houve tantos problemas em relação ao O<sub>2</sub>, valores variaram entre 2 a 5 %, com elevação apenas em dezembro de 2017 (mês 17), com 13% de oxigênio registrado.

O RP2, com 50 mg.kg<sup>-1</sup>, apresentou o comportamento de gases muito similar ao piloto branco, exceto por uma abertura encontrada em fevereiro/março 2017, que permitiu a entrada de oxigênio e assim um período que registrou oxigênio a 19% e queda do CO<sub>2</sub> para 0,2%.

Ademais, apresentou um leve aumento em fevereiro de 2017 no nível de metano, porém que não perdurou, retornando para a média de 0,6% até janeiro de 2018.

O RP3, com  $150 \text{ mg.kg}^{-1}$ , apresentou a menor média para metano ao longo do experimento, constância no nível de oxigênio e queda e estabilidade do  $\text{CO}_2$ , que pode estar equiparada com a estabilidade do oxigênio, uma vez que mantiveram valores similares ao longo do experimento. Esses três pilotos apresentaram valores semelhantes para  $\text{CH}_4$ , sendo que todos eles apresentaram no máximo 1,4 % desse gás.

Por último, o piloto com  $450 \text{ mg.kg}^{-1}$  (RP4), que apresentou dois momentos de entrada de oxigênio, entre março a maio e outro em novembro, que fez aumentar a porcentagem desse gás no interior do lisímetro (10 a 16%). O valor inicial de  $\text{CO}_2$  foi o maior encontrado (74%) com um decaimento do  $\text{CO}_2$  menos abrupto até 23% em no início de 2018, ao contrário dos outros pilotos que finalizaram com valores entre 5 a 8% desse componente. Em relação ao metano, diferentemente dos outros pilotos, nos últimos 5 meses de monitoramento (setembro 2017 a janeiro 2018), foram constatados maiores valores de metano, aumento gradativo até se chegar a 9,5% na última medição.

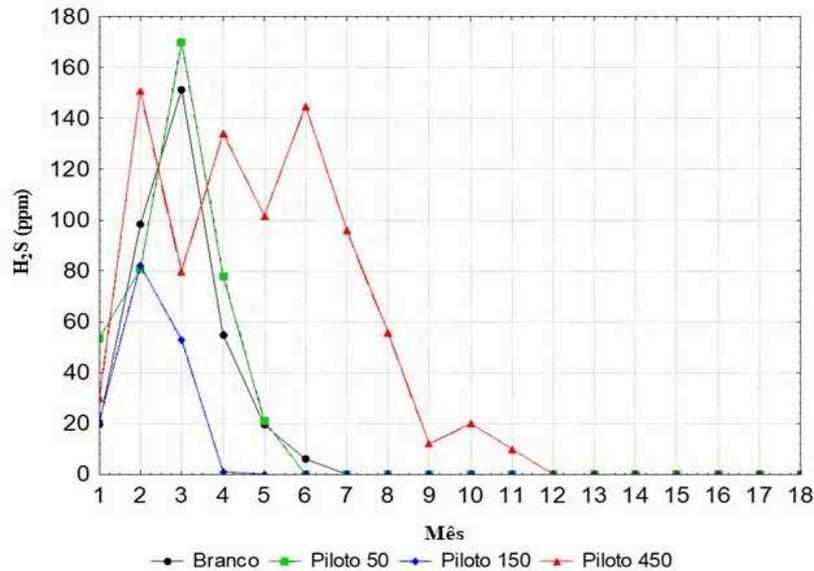
Nessa fase inicial, a celulose e hemicelulose compreendem 45 a 60% do peso seco de RSU e são seus principais constituintes biodegradáveis (BARLAZ et al., 1989b). A decomposição desses compostos em metano e dióxido de carbono em aterros sanitários sob condições anaeróbicas é bem documentada (BARLAZ et al., 1990; POHLAND e HARPER, 1986). Em uma suposta fase metanogênica inicial, ocorreria aumento das quantidades mensuráveis de metano produzido, juntamente com neutralização do pH do meio que facilite o crescimento dos micro-organismos metanogênicos envolvidos (KJELDSEN et al., 2002), o que não foi observado na maioria dos casos, talvez relacionado a presença de oxigênio em alguns momentos do monitoramento. Na medida em que o meio se torna anaeróbio, a tendência é que os ácidos comecem a se acumular (fase ácida) e assim são convertidos em metano e dióxido de carbono, com a taxa de produção de metano aumentando (CHRISTENSEN e KJELDSEN, 1989, BARLAZ et al., 1989a). A decomposição de celulose e hemicelulose também começa e as concentrações de DQO e DBO começam a diminuir e o pH aumenta (KJELDSEN et al., 2002).

A produção de metano aumentou somente ao final dos últimos meses para RP4, mesmo com a maior concentração de nanopartículas de prata, mas ainda assim, valores abaixo

do encontrados em outros experimentos semelhantes com RSU em lisímetros, que também avaliaram a produção gasosa em percentual. Rafizul; Howlader (2012) registraram valores variando de 45 a 60% de CH<sub>4</sub> nos dois primeiros meses em diferentes lisímetros anaeróbios com RSU. O CO<sub>2</sub> variou de 25 a 34% no mesmo período, com redução até 15% após 60 dias de monitoramento. Os experimentos também mostraram variação de oxigênio, entre 0 a 19%. Os valores encontrados nesse estudo mostram algumas semelhanças, porém os lisímetros dessa pesquisa não apresentaram o crescimento do metano em dois meses, mesmo sem adição de nanopartículas. Os autores citam que houve um aumento de produção gasosa até o 70º dia, seguido por um decréscimo (RAFIZUL; HOWLADER, 2012). A taxa de decomposição dos resíduos atinge um pico nos dois primeiros anos (degradando os resíduos altamente biodegradáveis), depois diminui lentamente por um período de mais de 25 anos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

Yang et al. (2013) também registraram CO<sub>2</sub> dominante nas primeiras fases, na transição do ambiente aeróbio para anaeróbio. Porém, a partir 50º dia, os autores também registraram aumento de CH<sub>4</sub>, com cerca de 40%. Essas diferenças podem ter relação ao projeto dos pilotos, à composição interna dos resíduos e demais condições de estudo (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993), e não somente à adição de NPAg, considerando que o RP1, sem adição de nanoprata, também não apresentou produção de metano.

Figura 16 - Dados ao longo do tempo do monitoramento de H<sub>2</sub>S (ppm).



A Figura 16 permite observação dos picos de H<sub>2</sub>S, ocorrendo nos primeiros meses de maneira mais expressiva para todos os pilotos, com valores acima de 90 ppm em todos os casos. O maior valor registrado foi no RP2, com pico de 170 ppm, seguidos por picos de 150 no Branco e no RP4. No RP4, o sulfeto de hidrogênio apresentou mais picos, e por mais meses, e seu decaimento só chegou a zero em julho de 2017, oposto aos outros reatores quando o decaimento já ocorreu ao final do ano de 2016.

Dependendo da taxa de oxigênio, o sulfeto de hidrogênio pode ser convertido em enxofre elementar (S<sup>0</sup>) ou sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Em ambientes com oxigênio limitado, a oxidação pode prosseguir apenas para o enxofre elementar. Conseqüentemente, o leito do biofiltro torna-se amarelo e entupido com o tempo devido ao acúmulo de S<sup>0</sup>. No entanto, no ar, o oxigênio é abundante e a maior parte do H<sub>2</sub>S é convertida em sulfato, o que leva à acidificação do meio. Acúmulo de sulfato e queda de pH podem inibir a atividade microbiana (JABER et al., 2016), o que pode ter ocorrido também nos pilotos, de acordo com as próximas análises.

### 5.3.2 Monitoramento das variáveis físico-químicas

Esta seção apresenta dados sobre a composição do lixiviado dos RP e inicia a discussão sobre o comportamento e influência das nanopartículas de prata. Os principais parâmetros no lixiviado podem ser divididos em diferentes grupos para avaliação: Matéria orgânica dissolvida - quantificada como Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Carbono Orgânico Total (TOC), ácidos graxos voláteis e compostos mais refrativos, tais como compostos fulvicos/húmicos; Macrocomponentes inorgânicos: como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Metais pesados: cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Outros compostos podem ser encontrados no lixiviado de aterros sanitários: por exemplo, borato, sulfeto, arseniato, selenato, bário, lítio, mercúrio e cobalto. No entanto, em geral, estes compostos são encontrados em concentrações muito baixas e são apenas de importância secundária. A composição do lixiviado também pode ser estudada para diferentes testes toxicológicos, que fornecem informações de poluentes que podem ser prejudiciais a uma classe de organismos (KJELDSEN et al., 2002).

O resumo dos valores iniciais e finais de cada parâmetro, para cada piloto, está apresentado na Tabela 9. Os valores encontrados nas primeiras semanas de monitoramento, coletados e registrados semanalmente, apresentavam instabilidade e amplitude de valores, o que caracterizou maiores desvios padrões para a normalização dos dados. Ao longo do experimento, os dados foram apresentando valores mais estáveis e com menores amplitudes, o que pode estar relacionado tanto com a adequação da lixiviação do sistema, bem como melhoramento das práticas de monitoramento, coleta e análise dos lixiviados. De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 9, pode-se perceber, de maneira geral, que os lixiviados estudados apresentaram características mais predominantemente encontradas em lixiviados “jovens”. A primeira fase, normalmente curta, é caracterizada pela degradação aeróbica da matéria orgânica. Quando o oxigênio é esgotado, a degradação continua anaerobiamente. O processo de degradação anaeróbia consiste em duas grandes fases de fermentação, a fase acidogênica gerando lixiviado biodegradável “jovem” e a fase metanogênica, gerando lixiviado “velho” e estabilizado (WELANDER, 1998). Algumas características físico-

químicas são típicas para cada fase, enquanto outros parâmetros não são especificamente dependentes da fase (BHALLA et al., 2012).

Tabela 9 - Valores iniciais e finais (Mês 1 e Mês 18), em mg.L<sup>-1</sup> (exceto pH), seguidos por Desvio Padrão (DP) entre as semanas para o mês, para diferentes parâmetros avaliados nos quatro reatores piloto.

	RP 1 Branco	DP ±	RP2 50mg	DP ±	RP3 150mg	DP ±	RP4 450mg	DP ±
<b>pH</b>	5,6 5,3	0,08 0,2	4,0 5,3	0,2 0,1	4,0 5,4	0,3 0,1	4,0 5,4	0,1 0
<b>Alcalinidade</b>	8815 4180	2130 120	470 4690	200 720	0,0 3090,0	0 125	0,0 4580,0	0 130
<b>DQO</b>	168059 34617	1627 1732	214752 60014	19942 3814	104868 46510	9895 2025	424541 52269	7031 1027
<b>COT</b>	13191 3382	2813 388	12891 6760	1041 290	12037 5748	2313 258	31863 8560	1755 265
<b>mSTV</b>	1670 580	81 62	1470 670	230 35	600 320	106 4	1230 1170	110 75
<b>mST</b>	2470 970	1215 76	2050 1190	448 97	800 580	182 13	1370 1630	95 6
<b>NTK</b>	542,8 226,7	89 20	511,4 205,0	89 20	470,0 330,1	43 16	1895,8 303,1	30 20
<b>Nitrato</b>	1625,6 201,0	325 12	1736,8 0,0	210 0	1859,7 267,7	220 42	3880,2 178,7	196 61
<b>Nitrito</b>	20,2 0,0	8 0	260,5 0,0	20 0	75,7 45,0	18 10	823,2 0,0	60 0
<b>Cloreto</b>	2074,5 163,0	235 42	2701,4 556,6	126 56	2039,5 387,3	330 46	1009,9 89,0	76 16
<b>Sulfato</b>	232,9 0,0	60 0	489,3 74,2	105 12	272,3 21,5	45 6	321,6 15,0	62 5
<b>Fosfato</b>	321,0 0,0	51 0	1461,2 7,6	110 4	563,5 46,1	65 12	708,2 0,0	112 0
<b>Acetato</b>	16454,2 2417,5	3137 671	25220,0 3879,2	3400 420	15312,0 5894,8	2100 770	17460,0 4492,5	2650 530

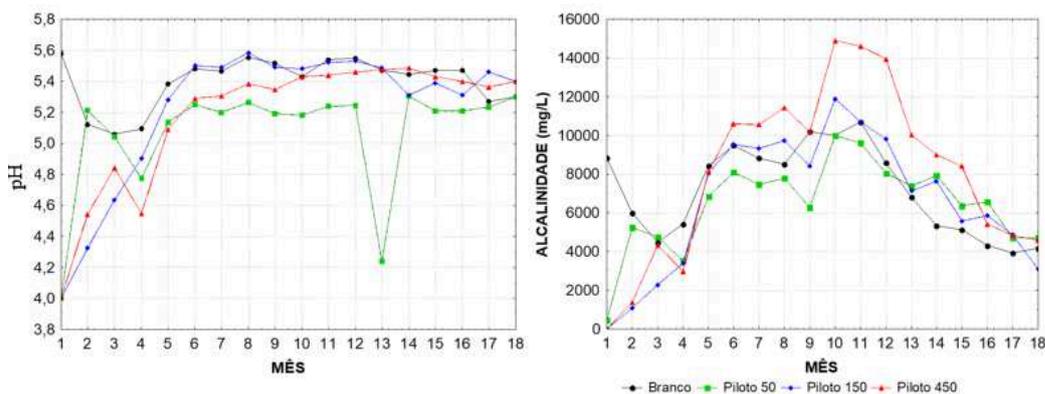
O lixiviado “jovem” é considerado das fases iniciais e contém grandes quantidades de matéria orgânica prontamente biodegradável (BHALLA et al., 2012). Os compostos orgânicos complexos são fermentados anaerobiamente, produzindo principalmente ácidos orgânicos solúveis, tais como ácidos graxos voláteis livres (AGV), aminoácidos, outros compostos de baixo peso molecular e gases como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (HARMSSEN et al., 1983). A concentração de AGV também é maior nessa fase, levando a um baixo pH (em torno de 5), como observado na maioria dos meses. Durante esta fase, os metais são mais solúveis devido ao pH mais baixo e

à ligação com os AGV, levando a concentrações relativamente mais altas de Fe, Mn, Ni e Zn (HARMSSEN et al., 1983).

O lixiviado “velho” da fase metanogênica é parcialmente caracterizado pela menor concentração de AGV. Isto é devido à sua conversão em  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  como produtos finais gasosos durante este segundo período de fermentação. À medida que o teor de AGV e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis no lixiviado diminui, a matéria orgânica no lixiviado é dominada por compostos refratários, como compostos semelhantes aos húmicos e substâncias semelhantes ao ácido fúlvico (HARMSSEN et al., 1983). As substâncias húmicas dão uma cor escura aos lixiviados estabilizados. A diminuição dos AGV resulta num aumento do pH. Um valor de pH próximo a 8 é característico para lixiviados estabilizados (BHALLA et al., 2012). A concentração de íons metálicos é geralmente baixa devido à solubilidade decrescente de muitos íons metálicos com o aumento do pH.

A seguir, serão apresentados os gráficos com os dados ao longo do tempo. Os valores de pH encontrados ao longo do experimento e o perfil da alcalinidade pode ser observado na Figura 17.

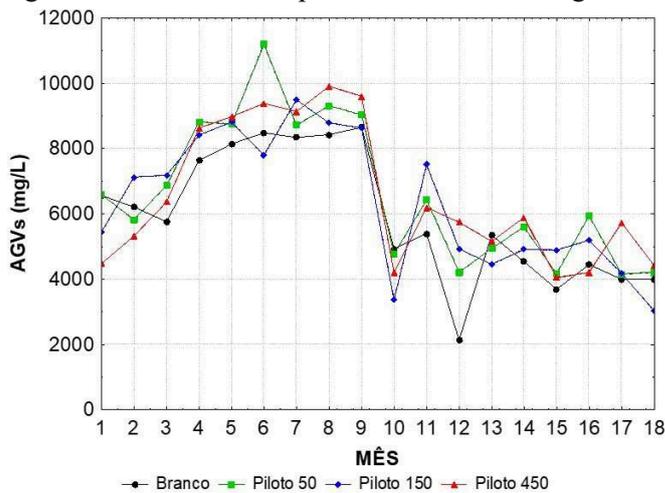
Figura 17 - pH e Alcalinidade registrada para todos os reatores pilotos ao longo do tempo



O pH dos lixiviados de todos os pilotos não alcançaram valores considerados alcalinos. Na Figura 17 pode se perceber que o piloto com menores valores de pH foi o RP2, com registro de 4,2, obtido um ano após o início do experimento. Ao final, todos estavam

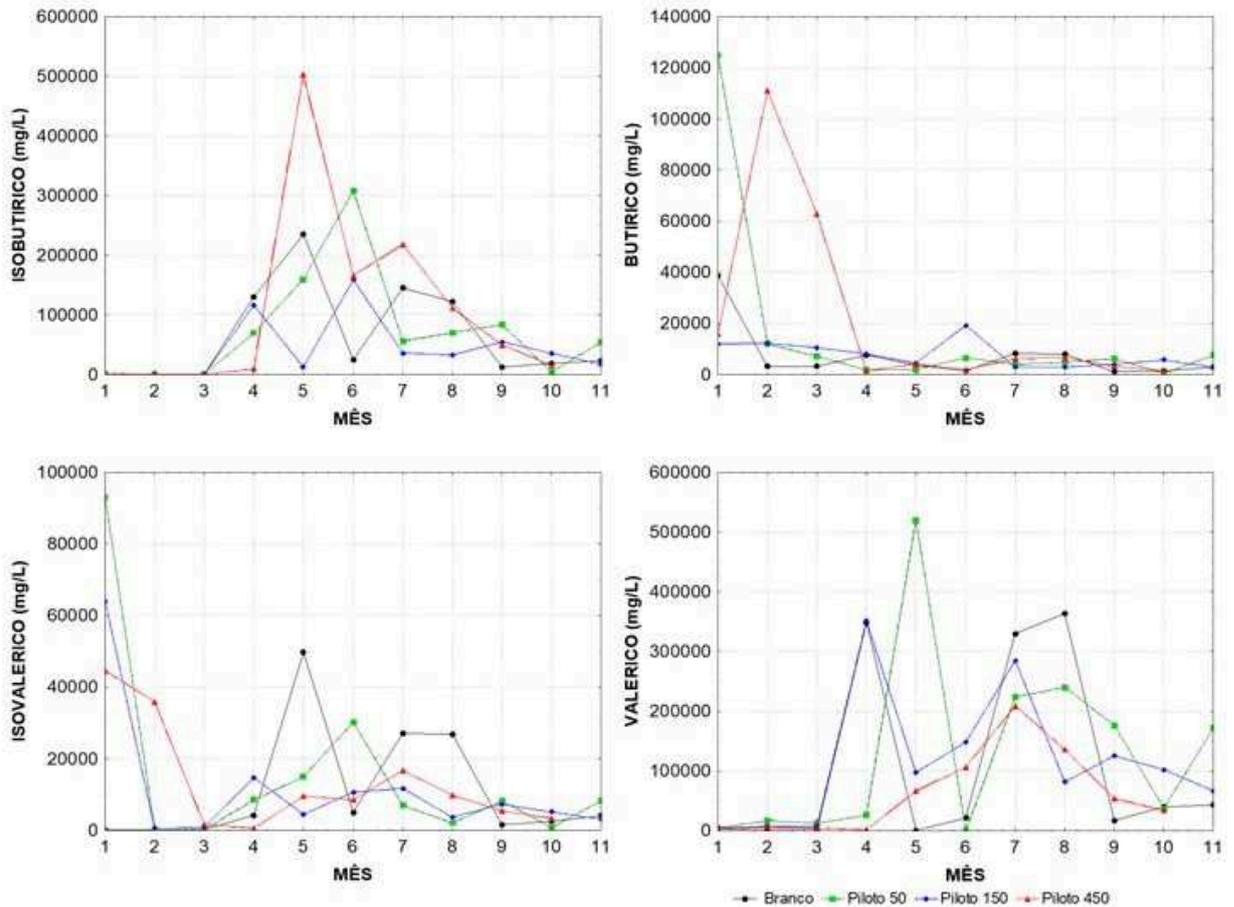
apresentando valores similares, entre 5,3 e 5,4. A alcalinidade apresentou dados instáveis nas primeiras semanas de monitoramento. Os dados mais estáveis se iniciaram a partir do terceiro mês, com aumento de valores no meio do período de estudo, sendo que os maiores valores encontrados entre abril e setembro de 2017 foram para o RP4. Para VAN HAANDEL & LETTINGA (1994), no processo de digestão anaeróbia, a alcalinidade é relacionada com a amonificação ou remoção dos AGV, o que garante a manutenção de valores de pH e a estabilidade do processo, o que pode ser atestado nesse trabalho, uma vez que houve maiores valores dos ácidos isobutírico, valérico e isovalérico, no mesmo período, para todos os pilotos (Figura 18). Da mesma maneira, o comportamento geral dos AGV para os quatro reatores pilotos diminuiu apenas após o mês 9, que pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Perfil do comportamento dos ácidos graxos voláteis gerais para os quatro reatores pilotos



Em reatores anaeróbios, a concentração de AGV cresce nos primeiros meses, e pode ser alterada com injeção de oxigênio e apresentar rápido decaimento de picos (XU et al., 2015), o que foi observado nesse trabalho para os quatro lisímetros. O comportamento dos ácidos butírico, isobutírico, valérico e isovalérico estão ilustrados na Figura 19. O perfil desses ácidos voláteis específicos esta condizente com o perfil de acidificação apresentado na Figura 18, uma vez que os picos ocorreram também entre novembro de 2016 a maio de 2017, ou seja, entre os meses 4 e 10 do monitoramento.

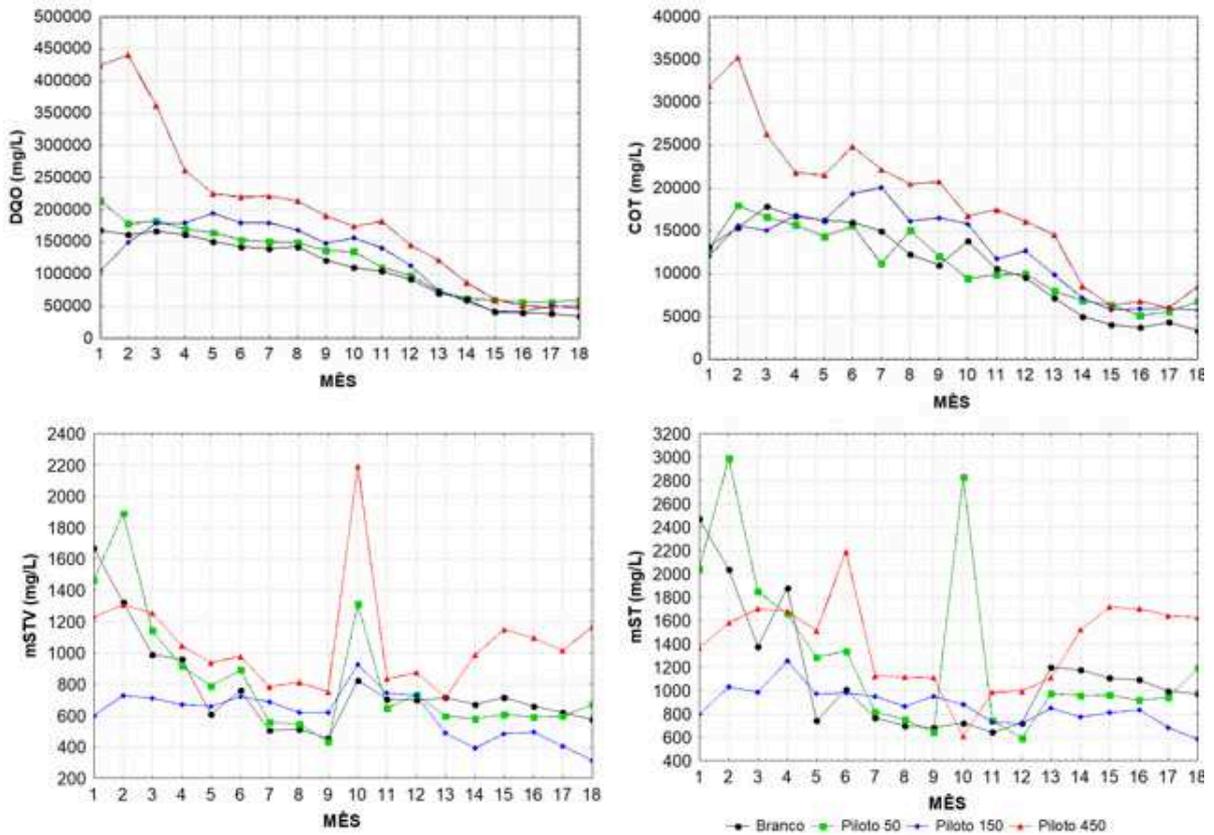
Figura 19 – Monitoramento ao longo do tempo dos ácidos butírico, isobutírico, valérico e isovalérico



Em relação aos ácidos graxos voláteis, os principais picos ocorreram, exceto para butírico, entre os meses novembro de 2016 a maio de 2017, para isobutírico, isovalérico e valérico. O ácido butírico apresentou valores elevados para o RP2 no primeiro mês de coleta e para RP4 nos quatro primeiros meses de operação, após esse período apresentou valores constantes e mais baixos para todos os reatores. Já o isobutírico só se elevou após três meses, com o maior valor registrado para o piloto 4, em novembro de 2016. Todos os outros reatores também apresentaram picos desse ácido, e decaimento dos valores após mês 10. O ácido isovalérico também apresentou picos mais elevados no primeiro mês, com decaimento e crescimento novamente a partir do mês 3 e 4, até aproximadamente o mês 10. O ácido valérico apresentou dados apenas três meses a operação, com o primeiro pico em novembro,

para o RP3 e Branco, e em dezembro para o RP2. O RP4, com maiores concentrações de nanoprata, apresentou maiores valores em picos de isobutírico e butírico, contra menores valores para valérico e isovalérico.

Figura 20 - Gráficos de DQO, COT, STV e ST ao longo do tempo, comparando os quatro RP.



Os valores encontrados para  $DQO_{total}$  e COT foram elevados, acima de valores encontrados comumente em lixiviados reais de aterros sanitários, que, segundo Kjeldsen et al. (2002), podem variar, de 140 a 152.000  $mg.L^{-1}$ . Lixiviados de aterros sanitários jovens (de zero a cinco anos) ou em fase acidogênica, apresentam valores mais elevados para a maioria dos parâmetros (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; KJELDSEN et al., 2002). Estudos com lixiviados de células experimentais como lisímetros, apresentam valores elevados de DQO e COT. Valores próximos a 100.000  $mg.L^{-1}$  foram encontrados em lixiviados de lisímetros durante os primeiros meses de experimentos de Xu et al. (2015) e Tränkler et al. (2005)

demorando cerca de 6 meses para que os valores iniciassem a baixar mais próximos a 20.000 mg.L<sup>-1</sup>. Somente após dois anos de monitoramento foram registrados valores próximos a 1.000 mg.L<sup>-1</sup>. Esses estudos também mostraram semelhanças em outros parâmetros, como o pH ácido e falta de geração ativa de metano nos primeiros 300 dias (XU et al., 2015). Assim, no começo de experimento com lisímetros, devido a hidrólise da matéria orgânica, valores elevados de DQO podem ocorrer, sendo que em reatores híbridos essa carga pode cair rapidamente, ao contrário do que ocorre em reatores anaeróbios, como constado por Xu et al. (2015), que registrou valores de DQO em 75.000 mg.L<sup>-1</sup> após 300 dias de monitoramento, em colunas piloto simulando controle anaeróbio.

Sabe-se que existe variabilidade da medição de DQO, e alguns constituintes inorgânicos podem alterar a confiabilidade dos valores. Por exemplo, a presença de cloreto, métodos que exponham o lixiviado anaeróbio ao oxigênio, acidificações e precipitações, podem alterar a leitura de valores (KJELDSEN et al., 2002). Sendo assim, considerando a as primeiras amostragens e a possível grande lixiviação da solução contendo nanopartículas, bem como presença de oxigênio e início de operação dos reatores, podem ter influenciado na aferição de medidas, de modo que as primeiras leituras apresentem valores tão altos, principalmente para o RP4, com 450 mg.L<sup>-1</sup>.

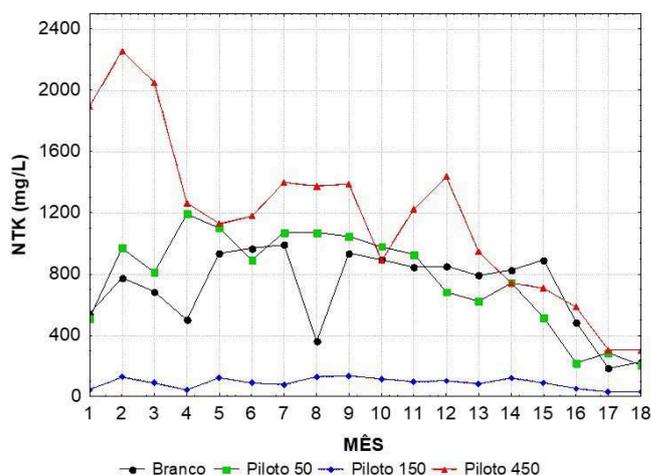
Já o COT apresenta menor variabilidade dos resultados e alguns autores conferem maior confiabilidade técnica ao método para lixiviados (MAIA, 2015; MORAVIA, 2010). Devido à exigência da metodologia, as amostras antes de serem manipuladas no aparelho devem ser diluídas e por isso o método também se pode chamar COD (Carbono Orgânico Dissolvido). Foi observado o declínio dos valores ao longo do tempo, para todos os pilotos, presumivelmente devido ao consumo da matéria orgânica (BOLYARD; REINHART; SANTRA, 2013). Esses valores também variam bastante entre diferentes lixiviados 30 a 30.000 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que valores mais elevados são mais característicos de lixiviados em acidificação (YUSMARTINI et al., 2013).

Os estudos de sólidos mostraram certa instabilidade, porém estão de acordo com o encontrado nas bibliografias de lixiviados de aterro sanitários (entre 100 a 3000 mg.L<sup>-1</sup>). Valores típicos de 200-2000 e 100-400 mg.L<sup>-1</sup> são retratados para novos (menos que dois

anos) e velhos aterros (mais de 10 anos), respectivamente. Devido à sua natureza biodegradável, os compostos orgânicos diminuem mais rapidamente que os compostos inorgânicos com o aumento da idade de produção de lixiviado. Portanto, a relação entre sólidos voláteis totais e sólidos fixos totais (VS/FS) diminui com a idade do aterro. (BHALLA; SAINI; JHA, 2012).

A matéria orgânica presente dos lixiviados de aterros sanitários jovens é mais facilmente degradável, enquanto a matéria orgânica do lixiviado de aterros mais velhos (acima de dez anos) é caracterizada por menor degradabilidade. Os valores encontrados estão de acordo com outros estudos de lixiviados de aterros jovens também, sendo que esses valores diminuem a medida que os aterros sanitários são mais velhos (BHALLA et al., 2012).

Figura 21 - Resultados mensais para NTK ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) para os quatro reatores pilotos



Na Figura 21 se encontram os valores para NTK. O NTK apresentou valores mais baixos e constantes para o RP3, e os maiores valores para RP4. A amônia apresentou valores e picos semelhantes para todos os reatores, com decaimentos dos valores em março de 2017. O NTK iniciou o decaimento para RP1, RP3 e RP4 em setembro de 2017.

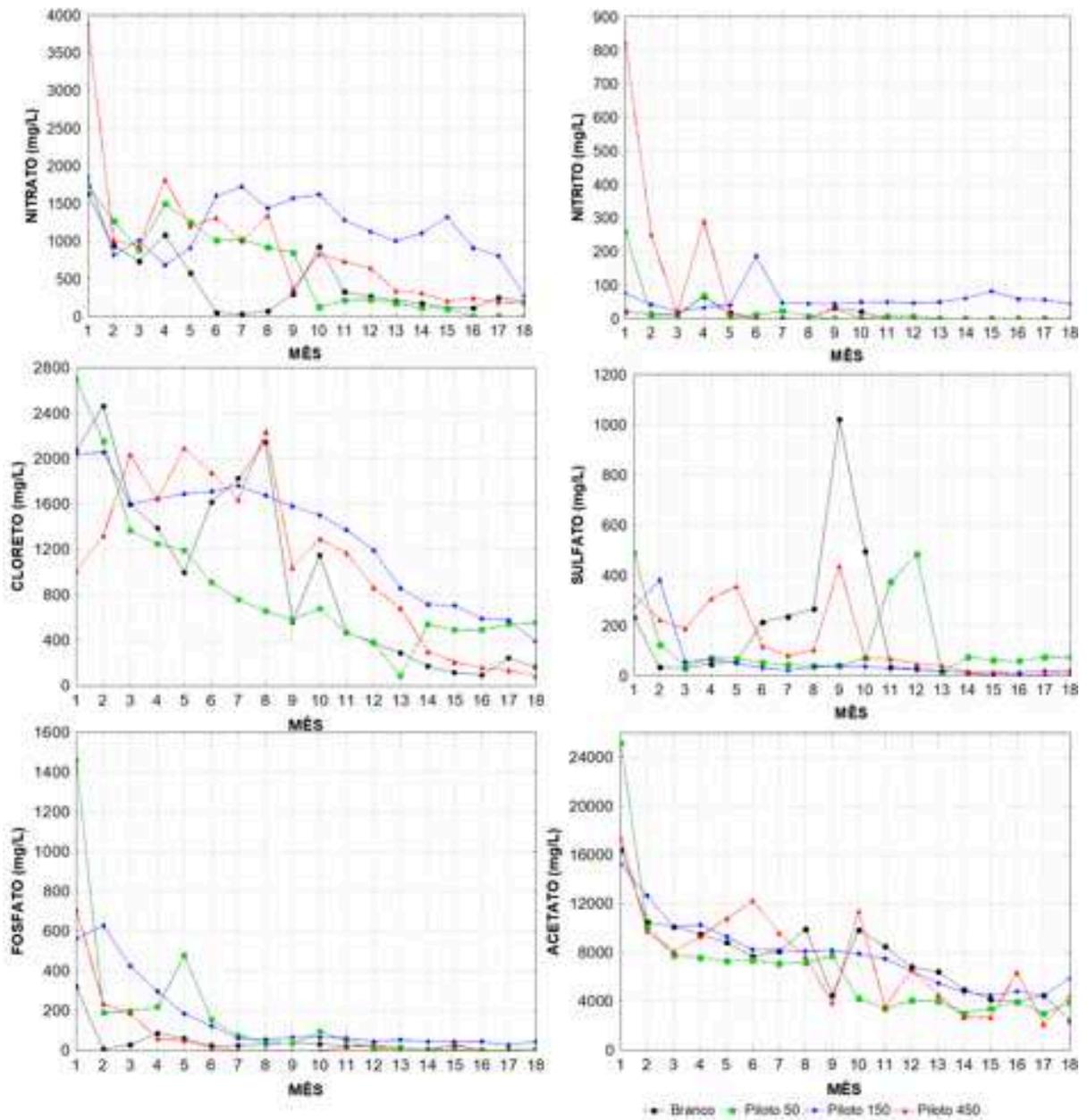
Como um produto da degradação de proteínas,  $\text{NH}_3\text{-N}$  tende a acumular sob condição anaeróbia, pela ausência do processo biológico de nitrificação-desnitrificação (VALENCIA et al., 2011), e valores entre 50 a  $3000 \text{ mg.L}^{-1}$  são relatados nos estudos (KJELDSEN et al., 2002; RAFIZUL, 2012; XU et al., 2015). Lipídios são hidrolisados em ácidos graxos voláteis de cadeia longa, e então oxidados por acetato ou propileno, por uma pressão parcial de

hidrogênio para a baixa o suficiente para permitir a conversão termodinamicamente (MONTERO et al., 2010).

MANGIMBULUDE et al. (2012) avaliaram o potencial de transformação microbiana de nitrogênio na superfície de lagoas anaeróbias de lixiviado de um aterro tropical, através dos processos de nitrificação, desnitrificação e anammox (oxidação anaeróbica da amônia). No mesmo estudo, a amônia esteve presente em altas concentrações, enquanto nitrato e nitrito apresentaram concentrações baixas. Os resultados encontrados estão correlacionados com o baixíssimo potencial de nitrificação aeróbica, em comparação com qualquer outra transformação de nitrogênio. As taxas de nitrificação para este estudo foram bem baixas, o que pode ser consequência de lixiviados anaeróbios, que limitam o crescimento de bactérias aeróbias nitrificantes. As maiores taxas foram reveladas para redução anaeróbica de nitrato e para amonificação, sendo 300-500 vezes mais elevada que a nitrificação aeróbica. KOSTOVA (2006) apud YUSMARTINI (2013) relatam os valores médios de nitrogênio amoniacal para cada fase do aterro conforme o tempo de operação: em aterros com até 5 anos, na fase de transição os valores variaram de 0-190 mg.L<sup>-1</sup>; em aterros com idade entre 5 a 10 anos, fase acidogênica, estes valores aumentam para 30-3.000 mg.L<sup>-1</sup>; na fase metanogênica (10 a 20 anos de operação) ocorre um decréscimo, com valores entre 6-430 mg.L<sup>-1</sup>. Sabe-se que os produtos de nitrificação (nitrato e nitrito) são essenciais para permitir a mineralização completa do nitrogênio orgânico e amônia para gás nitrogênio. O processo de oxidação anaeróbia do amônio é quase tão favorável quanto o processo de nitrificação aeróbia e o principal mecanismo de remoção é a amonificação, processo no qual o nitrogênio orgânico é convertido a NH<sub>3</sub><sup>+</sup> pela oxidação anaeróbia do amônio sob condições anóxicas, com o nitrato como aceptor de elétrons (processo anammox).

Na Figura 22 estão os resultados relacionados ao Nitrato e Nitrito, além de outros íons que foram possíveis de se mensurar pela cromatografia iônica: cloreto, sulfato, fosfato e acetato.

Figura 22 - Resultados da análise iônica dos lixiviados dos reatores piloto ao longo do tempo



O estudo dos íons demonstrou valores encontrados comumente em lixiviados de aterros sanitários, principalmente para lixiviados “novos” (BHALLA et al., 2012, COSTA et al., 2019; KJENDES 2012).

Nitrato apresentou um decaimento de valores mais vagaroso ao longo dos meses do monitoramento, ao contrário de Nitrito, que apresentou apenas alguns picos iniciais (sendo

que para RP4 bem acima em comparação aos outros), e após fevereiro os valores permaneceram abaixo de  $100 \text{ mg. L}^{-1}$  para todos os pilotos. A decomposição microbiana do carbono orgânico influencia em muitos processos do ciclo do nitrogênio. Com o tempo, a concentração de nitrogênio diminuiu devido à utilização microbiana de compostos de nitrato e desnitrificação como gás de amônia (MANGIMBULUDE et al.,2012).

Cloreto apresentou um perfil com variações para todos os pilotos, com picos variantes principalmente para o RP4 e com valores decrescendo ao longo dos meses. Sulfato mostrou uma tendência de comportamento similar entre os reatores Branco, RP2 e RP4. O piloto com  $150 \text{ mg/L}$  não apresentou elevação de valores entre março a julho de 2017, ao oposto dos outros. Fosfato apresentou valores baixos e constantes para a maior parte do experimento e acetado um decréscimo ao longo dos meses, sendo que no RP4 pode se observar maior instabilidade de dados, resultando maior quantidade de picos e decaimentos.

As concentrações de cloreto para lixiviados de meia idade e maduros podem variar de  $2240 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $3800 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $213 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $1300 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente (BOLYARD et al., 2013). De acordo com Deng and Englehardt (2007), a concentração de cloretos pode estar entre  $200\text{-}3000 \text{ mg.L}^{-1}$  para aterro de 1-2 anos e decair para  $100\text{-}400$  para um com mais de 5 anos. Assim, os valores encontrados nesse estudo estão dentro das faixas de costume, com decaimento ao longo do tempo.

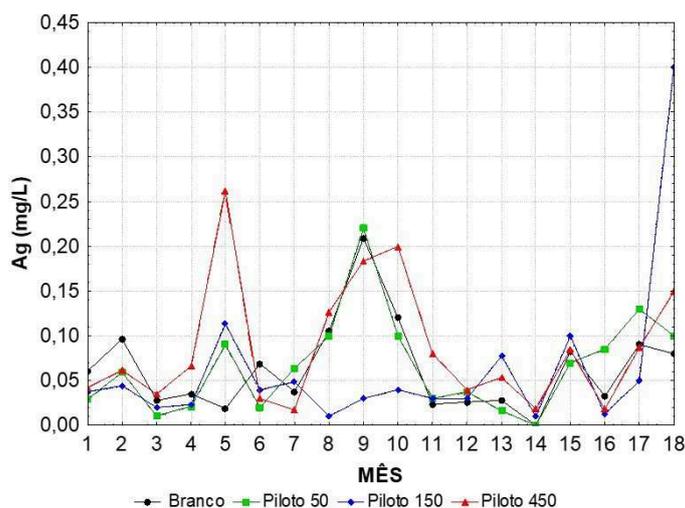
Valores de sulfato de  $98\text{-}374$  e  $22\text{-}650 \text{ mg.L}^{-1}$  foram previamente registrados por outros pesquisadores (BHALLA; SAINI; JHA, 2012). Valores típicos de sulfato de  $300$  e  $20\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$  foram registrados para aterros novos (menos de dois anos) e maduros (mais de 10 anos), respectivamente. No entanto, os valores medidos de sulfato foram excedidos em relação ao nível admissível ( $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O teor de sulfato do lixiviado depende principalmente da decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos. Espera-se que diminua com a idade do aterro, pela redução do sulfato ao sulfureto coincidente com o início de condições anaeróbicas no aterro. Assim, a concentração de sulfato no lixiviado também pode ser usada como um indicador de estabilização de resíduos dentro do aterro.

Altas concentrações de cloreto foram encontradas na amostra de lixiviado. O alto valor de cloreto tem relação direta com a alta faixa de valor de STD e DQO no presente estudo. A

alta concentração de sulfato pode ser devido à presença de diferentes materiais residuais inorgânicos. Já os fosfatos podem ter uma variedade de fontes, incluindo fertilizantes agrícolas, resíduos domésticos, detergentes, resíduos de processos industriais, entre outros (MOTLING et al., 2013).

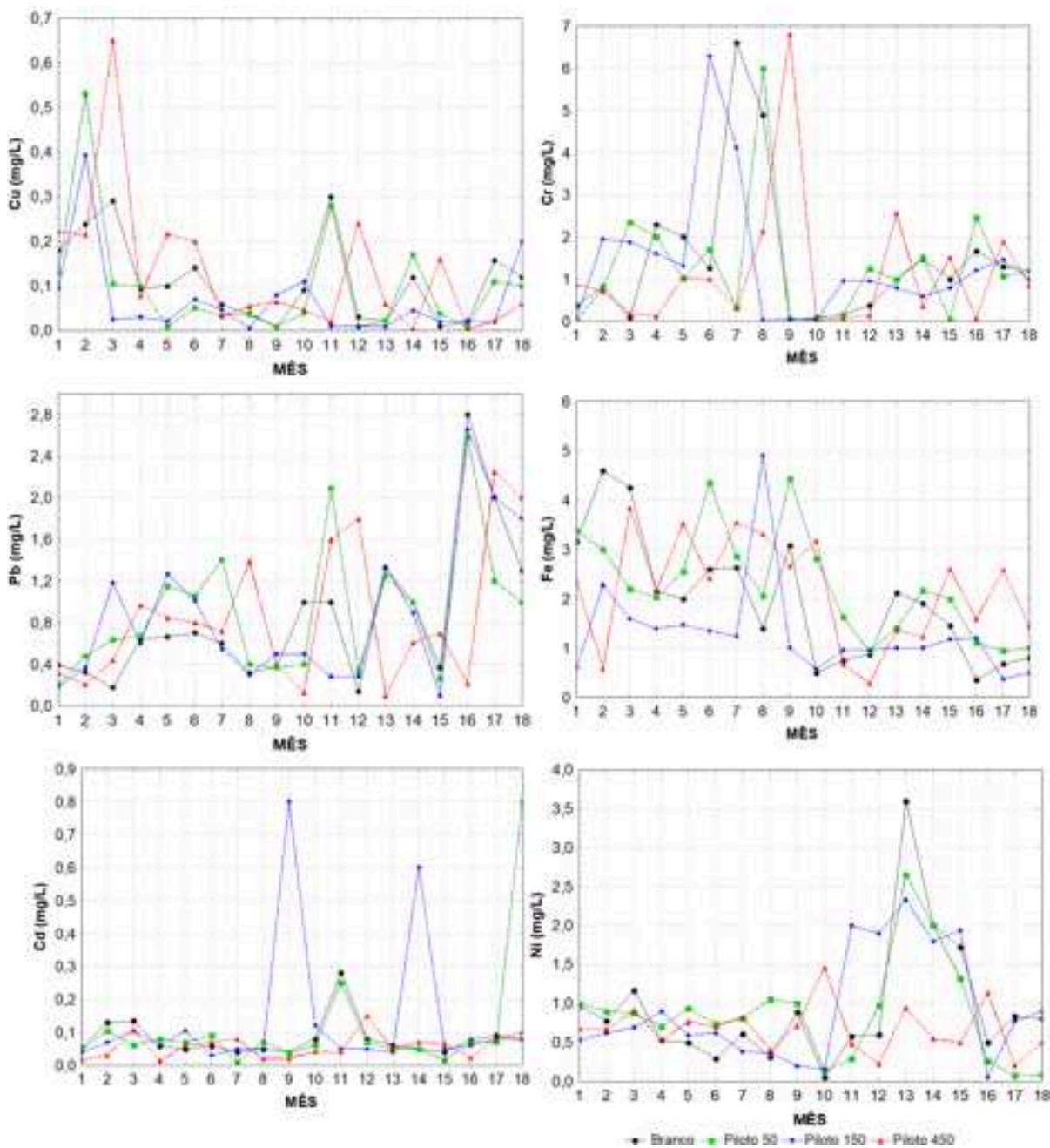
Os metais pesados também foram avaliados, uma vez que podem estar relacionados com respostas da lixiviação, solubilidade, precipitação dentre outras questões relacionadas ao deslocamento de íons metálicos. O íon de prata em específico, pode ter relação com a dissolução das nanopartículas de prata inseridas (Figura 23). Os dados para os demais metais avaliados se encontram na Figura 24.

Figura 23 - Resultados das medições da prata iônica



O íon de prata não seguiu um padrão de registro nos lixiviados, nem temporal, nem por concentração do reator de origem. Em dezembro de 2016 (Mês 5) o piloto com maior concentração demonstrou maiores valores de prata, mas isso não foi uma ocorrência recorrente, sendo que o RP2 e até mesmo o controle apresentaram valores similares em muitas coletas. O RP3 não apresentou elevação de valores entre o mês 7 a 12, como os outros, porém apresentou um pico de aumento no último mês. Isso evidencia que os mecanismos de dissolução da nanop prata são instáveis e complexos, e a estipulação da quantidade da prata iônica ou em nano escala depende de outras transformações, que vão além da lixiviação ao longo do tempo.

Figura 24 – Monitoramento dos metais pesados nos lixiviados dos reatores



Os outros metais também não apresentaram padrões claros de comportamento de saída. Em ambientes com elevada concentração de matéria orgânica, existe uma maior tendência à imobilização do metal pesado (OLIVEIRA & MARINS, 2012).

Durante a hidrólise e acidogênese (degradação biológica do RSU) há uma tendência de solubilização dos elementos-traços, no instante em que eles são liberados da fração sólida e incorporados ao lixiviado. Entretanto, durante a acetogênese há uma tendência de aumento da concentração de elementos-traços no meio em função da lixiviação microbiana e da acidez. Neste período os elementos-traços conferem mais periculosidade, se forem liberados para o meio ambiente (LIMA & NUNES (1994) *apud* MELO (2003)).

Kemerich et al. (2013) afirmam que a origem de elementos traços no solo e lixiviado de aterros sanitários são decorrentes principalmente da disposição inadequada de resíduos eletrônicos e que os metais zinco e manganês constituem 48% em massa da composição média das pilhas zinco-carbono. A detecção também pode estar relacionada a presença de produtos siderúrgicos despejados no aterro. O elemento chumbo no lixiviado pode ter origem a partir de baterias, produtos químicos, tintas fotográficas à base de chumbo, velas de carro e tubos de chumbo e a tinta contida nos resíduos de papel também são fonte de elementos-traços.

Por sua vez, Vieira Neto (2012) avaliou a o comportamento dos metais em uma célula experimental (lisímetro) de resíduos sólidos urbanos, buscando entender a evolução da decomposição desses metais ao longo do tempo e comparar com o processo de biodegradação. Os resultados obtidos pelo autor mostram que no início do monitoramento as concentrações dos metais estudados foram mais elevadas e, ao longo do tempo, diminuíram. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que no início do monitoramento, os metais apresentaram-se na sua forma iônica pouco dissociada e ao longo do tempo eles se dissociam e são dispersos na massa de resíduo. Como observado, as concentrações de elementos-traços de lixiviados de aterros sanitários podem ser influenciadas pela idade do aterro, bem como características operacionais e quantidade de matéria orgânica disponível na lâmina do lixiviado, bem como o próprio processo de lixiviação dos elementos metálicos decorrente das precipitações na área do aterro sanitário (processo físico). A matéria orgânica é um importante carreador geoquímico de elementos-traços em vários tipos de ambientes, devido à sua capacidade de dispor sítios de trocas superficiais.

Além do efeito do deslocamento do pH nos íons metálicos, ocorre a redução do sulfato para o sulfeto durante essa fase metanogênica, que não aumenta a precipitação dos íons metálicos. Em geral, a força iônica do lixiviado diminui com o tempo devido à degradação

biológica de compostos orgânicos e à precipitação de elementos solúveis, como metais pesados (BHALLA; SAINI; JHA, 2012).

Existe uma grande variação nas concentrações relatadas de metais pesados em diferentes aterros. No entanto, as concentrações médias de metais são bastante baixas. O sulfeto é formado pela redução do sulfato durante a decomposição dos aterros e a precipitação de sulfeto é frequentemente citada como uma explicação para baixas concentrações de metais pesados (CHRISTENSEN et al., 2000; CHRISTENSEN et al., 1994).

Sulfuretos e carbonatos são capazes de formar precipitados com Cd, Ni, Zn, Cu, e Pb. Enquanto os carbonatos são abundantes no lixiviado do aterro, as solubilidades do metal carbonatos são geralmente mais altos que os sulfetos metálicos (CHRISTENSEN et al., 2000). Em geral, espera-se que a precipitação de sulfeto domine a atenuação de metais pesados em comparação com agentes de complexação (REINHART e GROSH, 1999). Cr é uma exceção a isto porque não forma um precipitado de sulfeto insolúvel. No entanto, Cr tende a formar precipitados insolúveis com hidróxido (CHRISTENSEN et al., 2000).

Acredita-se que tanto a sorção quanto a precipitação sejam mecanismos significativos para a imobilização de metais e as subsequentes baixas concentrações de percolado. Os resíduos contêm solos e matéria orgânica, que, especialmente nos valores de pH neutro a alto, predominando no lixiviado metanogênico, tem uma capacidade de sorção significativa. Além disso, as solubilidades de muitos metais com sulfatos e carbonatos são baixas, e esses ânions são típicos em aterros sanitários (KJELDSEN et al., 2002).

### 5.3.3 Análise estatística

Os métodos de correlação permitem avaliar o grau de relação entre duas variáveis. Nesse contexto, realizou-se a correlação paramétrica de Pearson e a correlação não-paramétrica de Kendall entre os dados das variáveis estudadas.

Nos apêndices estão apresentados os parâmetros com as maiores correlações. As correlações mais significativas estão marcadas em vermelho (onde + é proporcional e - é inversamente proporcional).

As tabelas permitiram a comparação dos mesmos parâmetros correlacionados, para os diferentes pilotos, considerando a homogeneidade das variâncias. Quando a distribuição de frequências dos erros amostrais é normal, as variâncias são homogêneas, os efeitos dos fatores de variação são aditivos e os erros independentes, é muito provável que caracterize uma amostra simétrica, com apenas um ponto máximo, centrado no intervalo de classe onde está a média da distribuição, e o seu histograma de frequências terá um contorno que seguirá aproximadamente o desenho em forma de sino da curva normal (CAMPOS, 2000).

Se considerarmos a estatística não paramétrica, temos mais parâmetros que seguiram o mesmo comportamento em todos os reatores pilotos, que é o caso da correlação entre COT/DQO; CH<sub>4</sub>/DQO, COT, Ac. Voláteis; H<sub>2</sub>S/pH; Cl<sup>-</sup>/DQO, COT, NO<sub>3</sub>; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/DQO, COT, H<sub>2</sub>S; C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>/DQO, COT, H<sub>2</sub>S, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Porém, ao considerar a correlação pela estatística paramétrica, cujos testes são mais precisos, apenas duas correlações foram encontradas igualmente em todos os reatores pilotos: pH/alcalinidade e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### 5.3.4 Análise microbiológica

A caracterização microbiológica foi realizada por meio de sequenciamento genômico a fim de identificar os gêneros microbianos predominantes em cada reator piloto e em diferentes datas. Bactérias anaeróbias e Archaeas são constituintes dos principais grupos filogenéticos na digestão anaeróbia, e incluem grupos de micro-organismos hidrolíticos, fermentativos, acidogênicos, metanogênicos e sulfato-redutores.

As análises de sequenciamento revelaram uma microbiota nativa composta majoritariamente por micro-organismos do reino Bactéria (99,9%). Os domínios Archaea e Viridiplantae também apareceram, porém em abundâncias relativas (%) muito baixas, e em poucas amostragens, como pode ser visualizado na Tabela 10.

Tabela 10 - Abundancia relativa geral dos reinos encontrados para todas as amostras

	Archaea (%)	Bacteria (%)	Viridiplantae (%)	Unidentified (%)
Branco Agosto 2016	0	100	0	0
Branco Outubro 2016	0	100	0	0
Branco Fevereiro 2017	0	100	0	0
Branco Junho 2017	0	100	0	0
Branco Janeiro 2018	0,02	99,86	0,12	0
50 mg/kg Agosto 2016	0	100	0	0
50 mg/kg Outubro 2016	0	0	0	100
50 mg/kg Fevereiro 2017	0	100	0	0
50 mg/kg Junho 2017	0,01	99,99	0,01	0
50 mg/kg Janeiro 2018	0,03	99,97	0,01	0
150 mg/kg Agosto 2016	0	100	0	0
150 mg/kg Outubro 2016	0	100	0	0
150 mg/kg Fevereiro 2017	0	100	0	0
150 mg/kg Junho 2017	0	100	0	0
150 mg/kg Janeiro 2018	0,02	99,979	0	0
450 mg/kg Agosto 2016	0	99,996	0,004	0
450 mg/kg Outubro 2016	0	100	0	0
450 mg/kg Fevereiro 2017	0	100	0	0
450 mg/kg Junho 2017	0	100	0	0
450 mg/kg Janeiro 2018	0	100	0	0

Considerando a observação da Tabela 10, já se pode notar ausência de Archaea em todas as campanhas para o piloto com maior concentração de nanopartículas (450 mg.kg<sup>-1</sup>). Nos outros pilotos, este grupo aparece em baixa abundância relativa, e somente após 1 ano e meio de monitoramento, o que pode apontar que os reatores, mesmo com menores concentrações de nanopartículas (ou ausência delas no caso do Branco), ainda não estavam na fase metanogênica, sendo assim a maior parte dos processos que estão ocorrendo no interior de todos, nesse período de tempo, são basicamente comandados pelo reino Bacteria. Esse resultado bate também com a geração de metano, uma vez que só se observou aumento do metano final de 2017/início 2018.

Além dessa microbiota, também foi notado a presença de *Viridiplantae*, formado basicamente pelas plantas e algas verdes. Quando esse valor é encontrado no começo das

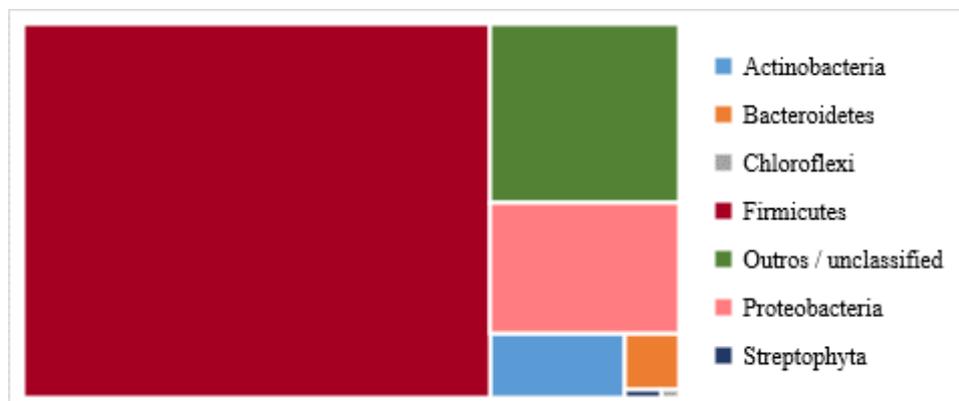
amostragens, como no caso do piloto com  $450 \text{ mg.kg}^{-1}$ , em agosto de 2016, pode ser devido a resquícios das folhas inseridas no interior do piloto. Já quando se encontrou nas amostragens finais, como junho de 2017 e janeiro 2018, caso do piloto Branco e do Piloto B, pode ser devido a um crescimento de clorófitas. Vale ressaltar que esse reino possui diversidade morfológica, estrutural e fisiológica de espécies, que variam desde algas unicelulares livres, até organismos com características bacterianas e eucarióticas. Por exemplo, os cloroplastos podem se distinguir das cianobactérias apenas pela ausência de ficobilinas e de tilacóides empilhados, mas mesmo assim esses cloroplastos mantiveram outras características típicas de cianobactérias (TURNER et al., 1999).

Li et al. (2013) realizaram estudo de diversidade e abundância microbiológica em um reator de biogás, e encontraram organismos e abundâncias semelhantes a este estudo. Bacteria foi o reino de maior representatividade, e Archaea apareceu com apenas em 0,5% da abundância, além de muitas leituras não identificadas. Os autores sugerem que isso está relacionado ao fato de que ainda existe um imenso número de culturas desconhecidas no ambiente anaeróbico de produção de biogás (LI et al., 2013).

Como o domínio Bacteria foi o mais representativo e melhor classificado, as análises e discussões se darão envolvendo aos principais gêneros encontrados nos pilotos, nas diferentes datas selecionadas. Para a elaboração das figuras foram considerados os micro-organismos com abundância relativa maior ou igual a 1%.

Para uma abordagem geral, a observação dos filos mais relevantes está ilustrada na Figura 25.

Figura 25 - Principais filos encontrados nas amostras do estudo



A predominância dos filos *Firmicutes* e *Proteobacteria* foi uma característica visível nas amostras selecionadas. Sabe-se que a presença destes grupos ocorre em ambientes com grandes variações diárias na composição e concentração de poluentes, e só é possível devido ao metabolismo versátil deste grupo que inclui bactérias aeróbias, anaeróbias e facultativas (LI et al., 2013).

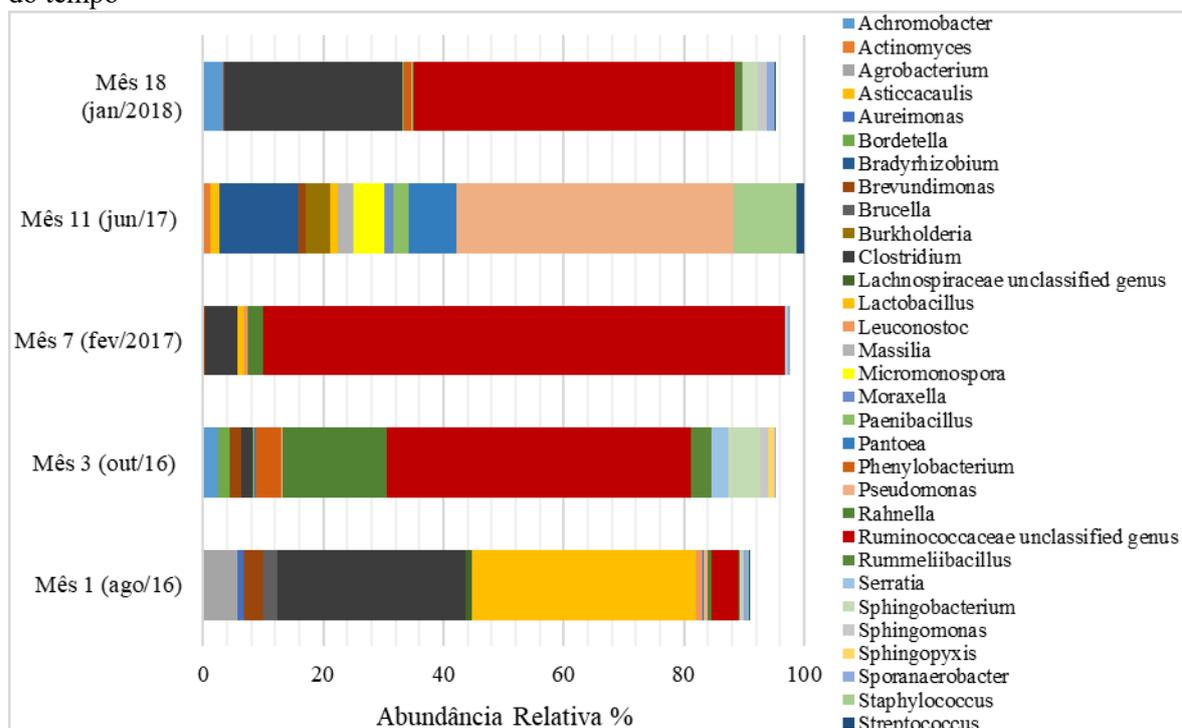
*Firmicutes* estão relacionadas a redução de moléculas grandes (incluindo proteínas e compostos graxos) em aminoácidos, ácidos graxos e açúcares menores. Posteriormente outras bactérias, como acetogênicas, degradam esses compostos em intermediários menores como acetato, dióxido de carbono e hidrogênio (LI et al., 2013). Essa predominância do Filo *Firmicutes* em aterros sanitários é documentada, e são considerados importantes micro-organismos na degradação de celulose e em fases metanogênicas (KRISHNAMURTHI e CHAKRABARTI, 2013, VAN DYKE e MCCARTHY, 2002; SONG et al., 2005). Representantes desse filo, encontrados comumente nesse trabalho, são os gêneros *Clostridium sp.*, *Lactobacillus sp.* e *Ruminococcaceae sp.*

Já os filos *Proteobacteria* e *Bacteroidetes* tem um papel importante na degradação da matéria orgânica e no ciclo de carbono, aparecendo comumente também nesses ambientes (WANG et al., 2017; XU et al., 2017; ZAINUN; SIMARANI, 2018). Segundo MADIGAN et al. (2012), a predominância do Filo *Proteobacteria* ocorre em ambientes com grandes variações diárias na composição e concentração de poluentes, e só é possível devido ao metabolismo versátil deste grupo que inclui bactérias aeróbias, anaeróbias e facultativas. São exemplos de representantes do Filo *Proteobacteria*, encontrados nos reatores pilotos, os gêneros *Acetobacter sp.*, *Rahnella sp.*, *Stenotrophomonas sp.* e *Pseudomonas sp.* Resultados

semelhantes foram encontrados por SANTOS (2010) e XIE (2012) em trabalhos para determinar a composição bacteriana de lixiviados de aterros sanitários, onde observaram que no domínio Bacteria, o filo *Proteobacteria* (que representa a grande maioria das bactérias gram-negativas) teve grande representatividade.

A seguir, nas Figuras 26 a 29, encontram-se os gráficos com as variações das comunidades microbianas ao longo das coletas, para os quatro RP, em abundância relativa (%), em nível de classificação de gênero.

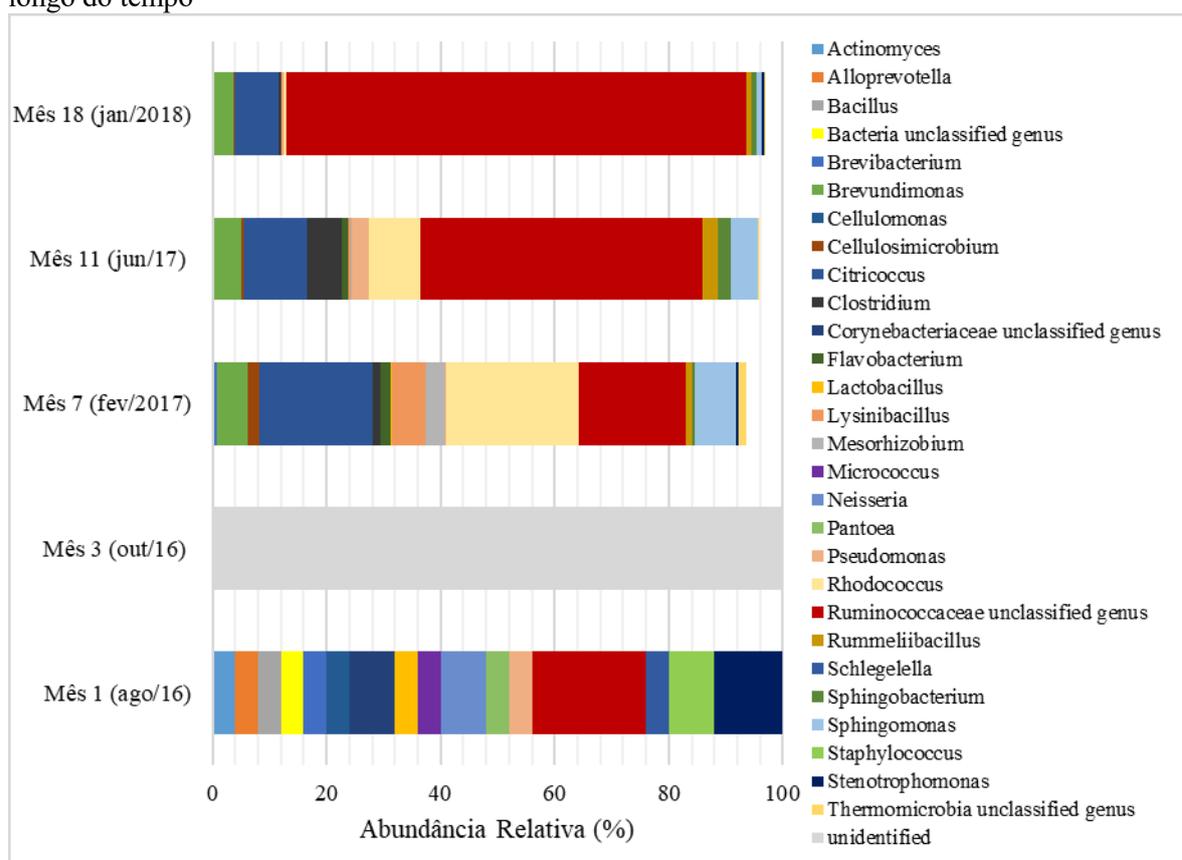
Figura 26 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP1, Branco, ao longo do tempo



Na Figura 26, pode se observar que na primeira coleta os principais gêneros encontrados foram *Clostridium* (31%) e *Lactobacillus* (37%). Dois meses depois, a principal família encontrada foi *Ruminococcaceae*, com gênero indefinido, mas que aumentou a abundancia relativa de 4,7% para 50%, e que continuou sendo a principal no mês de fevereiro de 2017, quando atingiu 86%. Ainda em outubro de 2016, houve crescimento do gênero *Rahnella* sp (17%). Em junho quem se destacou foi o gênero *Pseudomonas*, com 46%. Ao

final dos 18 meses, voltou a maior abundância relativa com a família *Ruminococcaceae* (*unclassified genus*) com 53% e *Clostridium* com 29%.

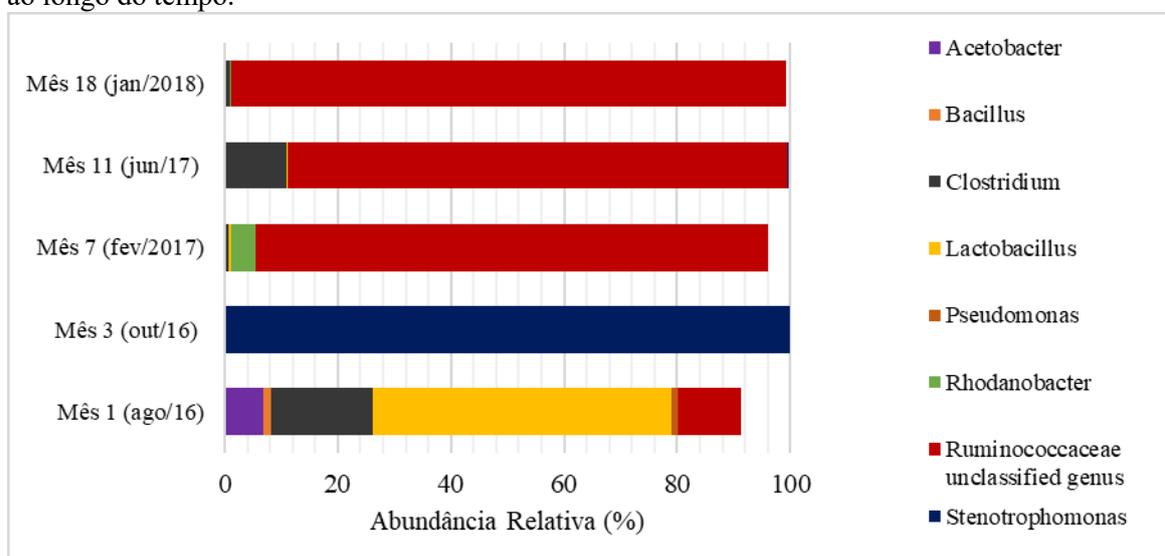
Figura 27 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP2, com 50 mg.Kg<sup>-1</sup>, ao longo do tempo



O RP2 apresentou padrões diferenciados de comunidades microbianas em relação ao RP1. No entanto, a semelhança encontrada foi a predominância de *Ruminococcaceae*, sem gênero definido, em todas as coletas, exceto na amostragem de outubro de 2016, onde possivelmente houve problemas na extração do material, ou simplesmente, a consideração de que a realização das análises de sequenciamento de DNA possui como pré-requisito a utilização de amostras que contenham concentrações significativas de DNA (RAMOS, 2013). Na primeira amostragem, *Stenotrophomonas* apareceu com 12%, seguidos com 8%, com os gêneros *Staphylococcus* e *Neisseria* e a família *Corynebacteriaceae* (*unclassified genus*), além de outros com menores abundâncias relativas. De fevereiro de 2017 a Janeiro de 2018

destaca-se o aumento gradativo de *Ruminococcaceae* (19, 49 e 81%), diminuição do gênero *Rhodococcus* (23, 9 e 0%), e do *Citricoccus* (20,11 e 8%). *Brevundimonas* também apareceu igualmente nas ultimas coletas, diminuindo em Janeiro de 2018 (5, 5 e 3%). O gênero *Clostridium* não foi significativo como no piloto Branco, com a maior porcentagem de 6% em Junho 2017.

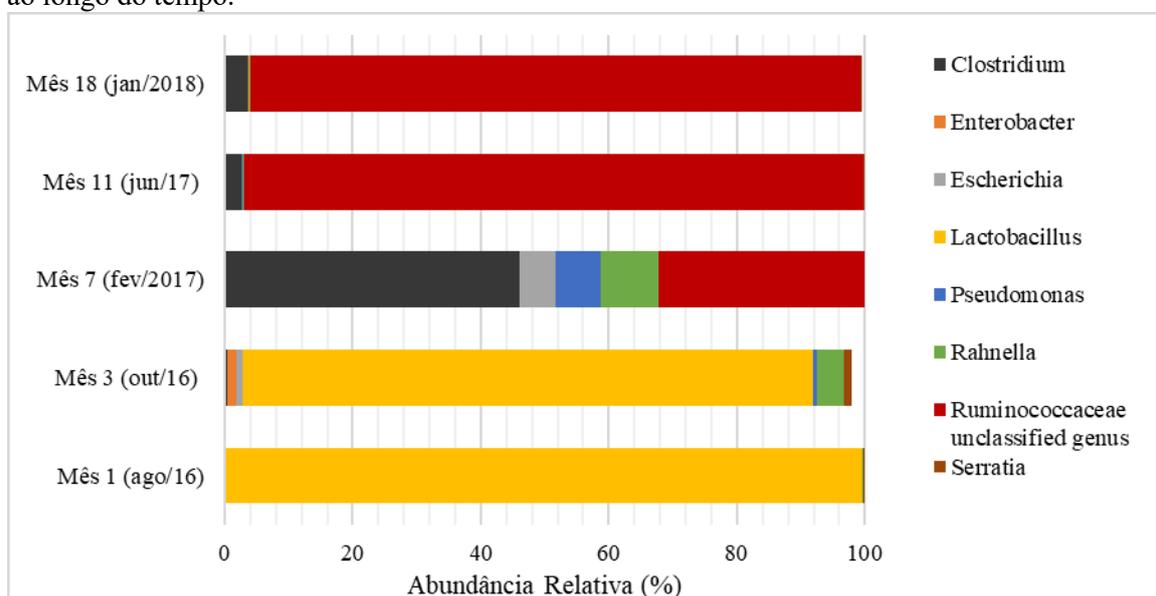
Figura 28- Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP3, com 150 mg.Kg<sup>-1</sup>, ao longo do tempo.



Na Figura 28 podemos observar que a quantidade de gêneros com abundancia relativa maior do que 1% decaiu em comparação aos outros pilotos. O gênero *Lactobacillus* voltou a aparecer com 52% na amostragem inicial, acompanhado de 18% de *Clostridium* e 11% de *Ruminococcaceae*. Essa última, novamente é a principal família identificada nas últimas coletas, sendo a principal em fevereiro (90%), junho (88%) e janeiro de 2018 (98%). Pela primeira foi verificado o aparecimento do gênero *Acetobacter*, com 6%, mas que não apareceu mais nas amostragens seguintes. Na amostragem de outubro, apareceu baixa contagem total de amostras sequenciadas e identificadas, sendo que 100% foi apenas do gênero *Stenotrophomonas*. Em fevereiro, aparecimento do gênero *Rhodanobacter*, com 4%, e em junho, *Clostridium* voltou a aparecer com 10%.

Em outubro de 2016, para o RP3, foi registrado apenas um gênero, *Stenotrophomonas sp.*, que é um micro-organismo preferencialmente aeróbio e possui estudos relacionados a sua capacidade de degradação, incluindo contaminantes petrolíferos (VERMA et al., 2011). Porém, a presença de um único gênero pode indicar que essa amostra necessita repetição de análise de sequenciamento.

Figura 29 - Variações das comunidades microbianas (em nível de gênero) no RP4, com 450 mg.Kg<sup>-1</sup>, ao longo do tempo.



O RP4, com maior concentração de nanopartículas, apresentou menos gêneros com abundância relativa superior a 1%. O gênero *Lactobacillus* foi o predominante nos primeiros meses (99% e 89%). Em outubro também foi registrado o aparecimento de *Rahnella* (4%), como no piloto branco na mesma época. Em fevereiro 2017, *Rahnella* aumentou para 9%, mas as predominantes foram *Clostridium* (46%) e mais uma vez *Ruminococcaceae* com 32%. Em fevereiro também houve a ocorrência de 5% de *Escherichia*, que já estavam presentes em agosto e outubro, mas em quantidades menores (0,03 e 1,1%). *Pseudomonas* também apareceram em todas as amostras, mas a maior abundância apenas em fevereiro 2017, com 6%. Junho de 2017 e Janeiro de 2018 apresentaram 96 e 95% de *Ruminococcaceae*, acompanhados de 2 e 3% de *Clostridium*.

A maior diversidade de gêneros ocorreu para o piloto Branco. Em seguida o RP2, que não mostrou tantas perdas em diversidade como o RP 3 e 4, com maiores quantidades de nanopartículas de prata. Yang et al. (2012a) também indicaram que as NPAg tiveram impacto mínimo na estrutura da comunidade metanogênica e na população em concentrações moderadas de 40 mg.kg<sup>-1</sup>.

A biodegradação de celulose e hemicelulose é realizada por micro-organismos hidrolíticos e fermentativos que hidrolisam polímeros e fermentam os monossacarídeos resultantes em ácidos carboxílicos e álcoois. O acúmulo de ácidos carboxílicos causa diminuição do pH. Após isso, bactérias acetogênicas convertem esses ácidos e álcoois em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono e por fim os micro-organismos metanogênicos que convertem os produtos finais das reações acetogênicas ao metano e ao dióxido de carbono (KJELDSEN et al., 2002; ZEHNDER, 1982).

Os reatores pilotos estudados não chegaram a ter a etapa da metanogênese avaliada, pois o período de estudo não chegou a contemplar essa fase. Isso também pode ser comprovado pela comunidade microbiológica analisada, uma vez que são micro-organismos atuantes em fases de fermentação, hidrólise e acetogênese. Outra constatação foi que os sistemas contavam com anaerobiose mesmo com vazamentos e entradas de oxigênio, com crescimento de organismos anaeróbios e comumente encontrados em digestão anaeróbia.

Ademais, mesmo com a diminuição da diversidade microbiológica com o aumento da concentração de nanopartículas adicionada, os gêneros “selecionados”, ou mais resistentes, com as maiores abundâncias relativas, foram semelhantes.

Em uma discussão considerando os gêneros encontrados, o metabolismo do micro-organismo e os períodos de análise, é possível se averiguar as condições e relações com os parâmetros físico-químicos de cada reator piloto. A Tabela 11 apresenta o resumo com essas relações físicas, químicas e microbiológicas.

Tabela 11 - Ocorrências físico-químicas e biológicas para os quatro reatores pilotos

Períodos	RP1 - Branco	RP2 – 50 mg.Kg <sup>-1</sup>	RP3 – 150 mg.Kg <sup>-1</sup>	RP4 – 450 mg.Kg <sup>-1</sup>
<b>Ago/Set/Out/Nov 2016</b>	CO <sub>2</sub> elevado - 46 a 30%	CO <sub>2</sub> elevado – 79 a 30%	CO <sub>2</sub> elevado – 49 a 64%	CO <sub>2</sub> elevado – 74 a 41%

<b>Mês 1 a 4</b>	H <sub>2</sub> S elevado (máx. 155 ppm) <i>Início: Clostridium sp e Lactobacillus sp.</i>	Presença H <sub>2</sub> S (máx. 170 ppm) <i>Gêneros diversos</i>	Presença H <sub>2</sub> S (máx. 82 ppm) <i>Início: Clostridium sp e Lactobacillus sp.</i>	Presença H <sub>2</sub> S (máx. 151 ppm) Elevado valor de Ac. Butírico <i>Lactobacillus sp.</i>
<b>Dez 2016/Jan/Fev/Mar/Abril/Maio 2017 Mês 5 a 10</b>	Decaimento CO <sub>2</sub> (23 a 10%) Decaimento H <sub>2</sub> S (19 pmm para 0)  CH <sub>4</sub> < 0,6 % Elevação Sulfato Elevação AGVs  <i>Ruminococcaceae sp.</i>	Decaimento CO <sub>2</sub> (29 a 16%) Decaimento H <sub>2</sub> S (21 pmm para 0)  CH <sub>4</sub> entre 0,5 a 2% Entrada Oxigênio 20% Elevação AGVs  Nitrato mais elevado em relação aos outros  <i>Ruminococcaceae sp.</i>	Decaimento CO <sub>2</sub> (16 a 7%) H <sub>2</sub> S – 0 ppm  CH <sub>4</sub> < 0,5% O <sub>2</sub> – 5 a 10 % Elevação AGVs  <i>Ruminococcaceae sp.</i>	Decaimento CO <sub>2</sub> – (34 a 23%) H <sub>2</sub> S – oscilações entre 145 e 12 ppm  CH <sub>4</sub> entre 0,5 a 1,7% Entrada Oxigênio 16% Elevação geral AGVs  Queda Ac. Butírico e elevação de pico para Ac. Isobutírico  Elevação Sulfato  <i>Ruminococcaceae sp.</i>
<b>Jun/Jul/Ago/Set/Out 2017 Mês 11 a 14</b>	CO <sub>2</sub> - 16 a 9%  CH <sub>4</sub> - 0,4 a 0,8 %  O <sub>2</sub> – 5%  <i>Pseudomonas sp.</i>	CO <sub>2</sub> - 16 a 6%  CH <sub>4</sub> – 0,6 a 1%  O <sub>2</sub> – 2 a 6 %  Elevação Sulfato  <i>Ruminococcaceae</i>	CO <sub>2</sub> – 8 a 10%  CH <sub>4</sub> – 0,6 a 0,8%  O <sub>2</sub> – 11 a 13 %  <i>Ruminococcaceae</i>	CO <sub>2</sub> – 19 a 20%  H <sub>2</sub> S – 20 a 0 ppm  O <sub>2</sub> – 2 a 5 %  Início aumento de CH <sub>4</sub> (1 a 3 %)  <i>Pseudomonas sp. e Ruminococcaceae</i>
<b>Nov/Dez 2017 Janeiro 2018 Mês 15 a 18</b>	CO <sub>2</sub> – 14 a 7%  CH <sub>4</sub> - 1 a 1,4 %  O <sub>2</sub> – 5 a 13%  Estabilização dos valores das análises  <i>Clostridium sp. e Ruminococcaceae</i>	CO <sub>2</sub> - 8 a 12 %  CH <sub>4</sub> - 1 a 1,4 %  O <sub>2</sub> – 11 a 5 %  Nitrato mais elevado  Estabilização dos valores das análises  <i>Ruminococcaceae</i>	CO <sub>2</sub> – 7 a 8%  CH <sub>4</sub> - 1 a 1,5 %  O <sub>2</sub> – 11 a 12 %  Estabilização dos valores das análises  <i>Ruminococcaceae</i>	CO <sub>2</sub> – 23%  Pico de pequeno aumento de CH <sub>4</sub> (5 a 10 %)  O <sub>2</sub> – 4 a 12 %  Estabilização dos valores das análises  <i>Ruminococcaceae</i>

O gênero *Clostridium sp.*, amplamente encontrado nesse estudo (RP1 em Agosto 2016 e Janeiro 2018, RP3 em agosto 2016 e junho de 2017 e RP4 em fevereiro de 2017) possuem como características a função de degradação de aminoácidos, proteínas, organoclorados, açúcares, ácidos graxos e celulose (CARDINALI-REZENDE et al., 2012). São organismos resistentes e conseguem viver em condições extremas e anaeróbias, comumente encontrados em lixiviados de aterros sanitários. Estudos sugerem que períodos de anaerobiose durante a degradação aumentam a quantidade da população de *Clostridium sp.* (ZHANG et al., 2016; YANG et al., 2017).

O gênero *Lactobacillus sp.*, também apareceu comumente nas amostras, inclusive em consórcio com *Clostridium sp.*, por exemplo no reator piloto branco e no RP3, no início do experimento em agosto de 2016. No mesmo período até outubro, foi o gênero dominante para o RP4 (com 450 mg.kg<sup>-1</sup>) de nanop prata, mostrando resistência a esse produto. Esse gênero é fermentativo, atuante na digestão anaeróbia e também tem relação com a oxidação do nitrato (METCALF & EDDY, 1991; YADAV et al., 2014).

A família *Ruminococcaceae*, formada por micro-organismos anaeróbios, apareceu como dominante em várias ocorrências (RP1 – Outubro 2016, Fevereiro 2017, Janeiro 2018; RP2 (50 mg.kg<sup>-1</sup>) – agosto 2016, fevereiro e junho 2017, janeiro 2018; RP3 (150 mg.kg<sup>-1</sup>) – fevereiro 2017, junho 2017, janeiro 2018 e RP4 (450 mg.kg<sup>-1</sup>) - Fevereiro 2017, junho 2017 e janeiro 2018. Esse gênero também foi amplamente encontrado por Liu et al. (2016), que constataram que esses micro-organismos aparecem em culturas metanogênicas, em processos de degradação anaeróbios e contribuem com atenuação natural de meios (LIU et al., 2016). Esses micro-organismos também podem estar presentes em lixiviados de carcaças de animais ou suíno cultura (KWON et al., 2017; YANG et al., 2017). As entradas de oxigênio observadas em alguns períodos, não influenciaram a população dessa família, assim pode se concluir que o ambiente dos RPs permaneceu como um sistema anaeróbio.

O gênero *Pseudomonas sp.*, presente em fevereiro e junho de 2017, no RP4 e RP1, respectivamente, exerce função na fermentação e hidrólise, e são essenciais na decomposição

de ácidos graxos (YANG et al., ZHANG et al., 2016), aumentando a comunidade nesses períodos, o que também foi verificado nesse experimento, durante e após consumo dos AGVs. Esse gênero é geralmente detectado em aterros e outros ambientes contaminados, sendo conhecido como uma bactéria de degradação capaz de utilizar hidrocarbonetos aromáticos como fonte de carbono (WANG et al., 2017). Esse gênero também está na desnitrificação do nitrogênio e degradação da matéria orgânica (YAHMED et al., 2009, TAO et al., 2014).

Stamps et al. (2016) relataram em seus estudos que algumas comunidades de aterro sanitários podem apresentar baixa diversidade, com maior presença de *Pseudomonas* e *Ruminococcaceae*, essa última sendo a única família mais abundante. Esses micro-organismos estão relacionados com a degradação da celulose, uma fonte de carbono comum dos resíduos, bem como em carnes e carcaças (STAMPS et al., 2016).

As NPAg podem diferir sua ação inibidora entre diferentes espécies de bactérias, especificamente entre as gram-positivas e as gram-negativas (LI et al., 2010b; SHRIVASTAVA et al., 2007; YOON et al., 2007).

Por fim, pode se constatar que o consorcio de micro-organismos em um aterro sanitário é complexo e apresenta diferenças de acordo com os locais estudados, além de alta quantidade de organismos não identificados e/ou ainda sem classificação (HUANG et al., 2004; STAMPS et al., 2016; ZHAO et al., 2014).

#### 5.4 DISSOLUÇÃO DE NANOPRATA

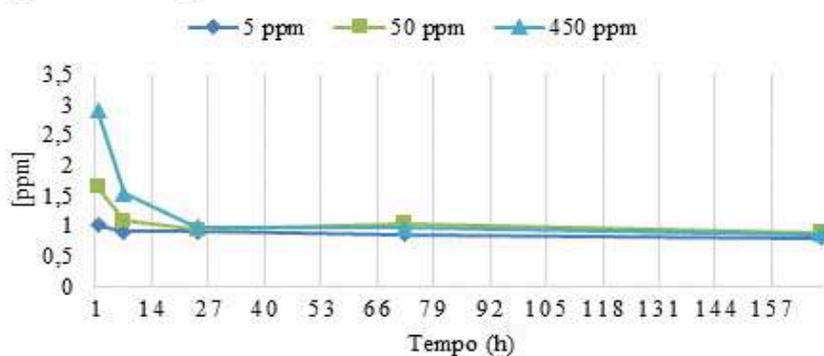
Os experimentos de dissolução de nanopartículas de prata testaram três diferentes concentrações: 5, 50 e 450 ppm, de solução alcoólica de nanopartículas de prata (NPAg\_PVA) em diferentes meios (água ultrapura, lixiviado sintético simulando produto de um aterro “jovem” e outro simulando o produto de um aterro “velho” ou em estabilização. O lixiviado “jovem” e o lixiviado “velho” foram projetados, respectivamente, para simular aqueles na fase acetogênica e na fase metanogênica em um aterro sanitário.

Esses testes consideraram difusão por membrana e diálise, para verificar a liberação *in vitro* de sistemas nanoparticulados. Os resultados envolvem a detecção de íons  $Ag^+$  dissolvidos ao longo do intervalo de horas escolhido, com diferentes concentrações. Os

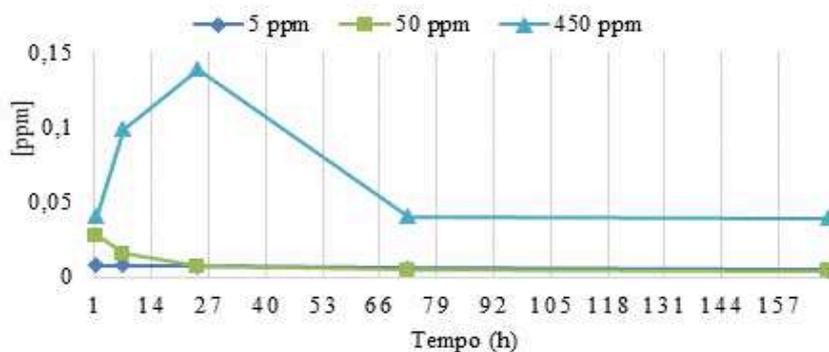
resultados em função do tempo, medidos por ICP-MS com ultrafiltração são apresentados na sequência de gráficos da Figura 30.

Figura 30 - Evolução da [Ag] dissolvida, liberada e medida por ICP-MS, para todos os meios testados. Todas as experiências foram realizadas em triplicatas e são relatados como concentração média  $\pm$  desvio padrão.

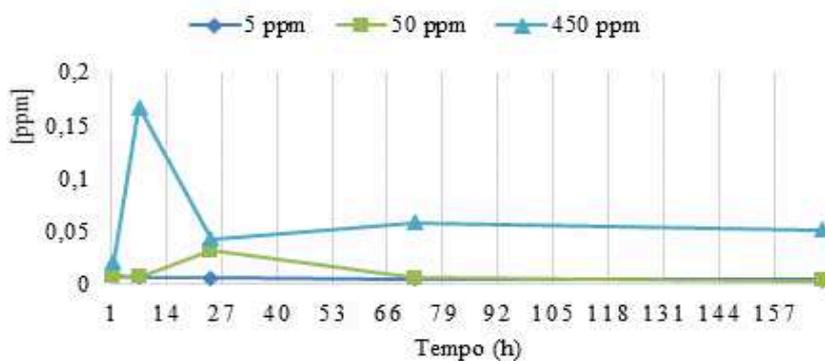
### Água ultrapura



### Lixiviado jovem



### Lixiviado Velho



Observando os gráficos, a principal diferença que se pode notar é a diferença da concentração para a dissolução em água ultrapura e nos lixiviados sintéticos. Outra característica é a formação de um platô de prata dissolvida, alcançando um equilíbrio na dissolução em 7 dias (168 h). Nos experimentos também pode ser observado que ao final, as concentrações  $\text{Ag}^+$  no sobrenadante tendiam a aproximar-se em níveis mais próximos e similares após horas de experimentos, não seguindo a proporção para a concentração inicial em teste. Esse fato também ocorreu em testes de dissolução de Munusamy et al. (2016), que realizou testes de 35 horas, e após 24 h já notou esse comportamento para diferentes tipos de nanopartículas de prata com ouro. Outro fator também observado por esses mesmos autores, é a possibilidade de um leve aumento inicial da dissolução da prata, seguido pela diminuição dessa liberação. Esse fato ocorre principalmente em concentrações mais altas, que foi o que ocorreu com 450 ppm para os dois lixiviados sintéticos.

Outro fato relevante que deve ser considerado, é que grande parte de autores que realizam testes de dissolução, reportam que grande parte da dissolução (até 80%) ocorre nas primeiras horas de experimento, independentemente do tipo de nanopartícula ou da concentração inicial (LIU e HURT, 2010). Estudos sugerem que na concentração de partículas  $< 9 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , a concentração de  $\text{Ag}^+$  dissolvida após 24 h depende da concentração inicial de partículas. No entanto, em concentrações de partículas  $> 9 \mu\text{g.mL}^{-1}$ , a quantidade de prata dissolvidas no sobrenadante atinge uma condição estável. A concentração de saturação a 24h é apenas aparente à medida que dados de tempo mais longos indicaram que as partículas continuavam a dissolver-se, mas a uma taxa significativamente mais lenta, como também já foi verificado por outros autores.

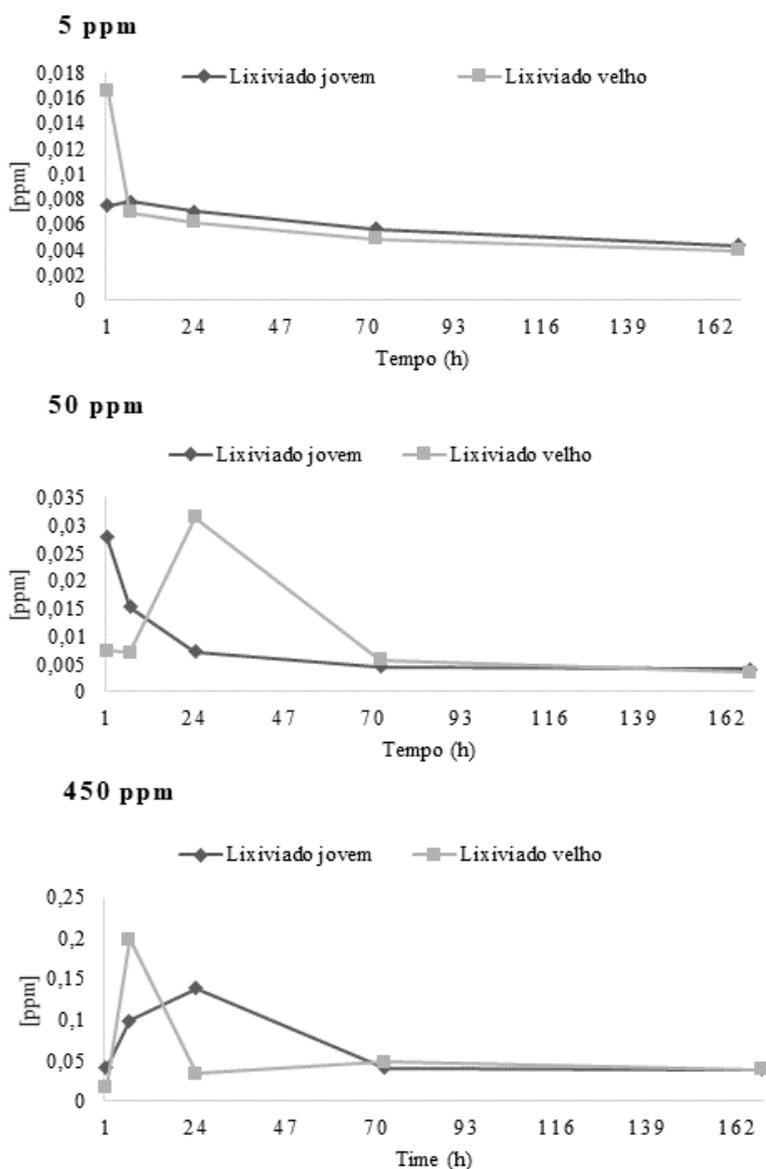
Embora a contribuição da dissolução durante o processamento não dominou os resultados (a concentração de Ag aumenta com o tempo em solução), é relevante lembrar que a dissolução de partículas continua em algum nível durante a amostra processamento antes e durante a análise do sobrenadante, como já dito por Munusamy et al. (2016).

O aumento inicial de Ag dissolvido foi rápido e a taxa de aumento diminuiu em tempos mais longos, como esperado no sistema fechado como a força motriz para a

dissolução diminui com o aumento da quantidade de Ag dissolvido (MUNUSAMY et al., 2016).

Na Figura 31, se encontram os gráficos separados por concentrações, para os diferentes lixiviados, para se comparar as possíveis interferências devido a caracterização química de cada um deles.

Figura 31 - Evolução da [Ag] dissolvida, liberada e medida por ICP-MS, para todos os dois lixiviados sintéticos, comparando por concentração de NPAg. Todas as experiências foram realizadas em triplicatas e são relatados como concentração média  $\pm$  desvio padrão.



A extensão e a taxa de dissolução de partículas podem ser influenciadas por muitos fatores, incluindo aqueles associados com partículas como estrutura, grau de agregação, área de superfície, forma, tamanho e densidade de defeitos e sites de torção, e aqueles associados às soluções, tais como composição, pH e saturação química. (DIEDRICH et al., 2012).

Dentre os aspectos químicos que podem alterar a dissolução de nanopartículas, já se sabe por exemplo que os ácidos húmicos (a presença de matéria orgânica mais elevada), pode favorecer a redução de íons de Prata e contribuir para formação de NPAg (AKAIGHE et al., 2011). Bolyard et al. (2013) citam que os ácidos húmicos são os componentes predominantes que afetam a estabilidade das NPAg, e assim a diferença entre o comportamento de nanopartículas adicionadas em um lixiviado antigo ou novo.

A quantidade de prata que saiu dos pilotos apresentou um comportamento não linear e somente ao final de um ano se iniciou uma diminuição e estabilização na quantidade de prata mensal. Os altos e baixos dos valores aferidos pode ser explicado por uma série de fatores, ainda mais se considerando que os reatores pilotos já foram sistemas bem mais complexos do que os ensaios de bancada de dissolução, e assim podem ter relação com diversos aspectos físicos, químicos e biológicos que serão tratados nos próximos itens. Todavia, as discussões acerca da dissolução de nanopartículas de prata já podem ser inseridas em uma tentativa de extrapolar a investigação e entendimento do que está acontecendo nesse meio.

É relevante reconhecer que as medidas de ICP-MS usado neste estudo mediram todos a prata que estava no sobrenadante, não apenas  $\text{Ag}^+$  em íons. Tais dados forneceram uma indicação da quantidade de Ag dissolvido das partículas, mas incluiu ambos os íons em solução e Ag de qualquer tipo que não foi removido do sobrenadante pelo processo de centrifugação, incluindo Ag arrastada em possíveis proteínas (ou partículas muito pequenas) bem como qualquer forma de Ag compostas que podem ter se formado.

Também foi relatado que as NPAg atingem um pseudoequilíbrio que é dependente da concentração e tamanho inicial de nanopartícula, uma hipótese explicada citando as propriedades termodinâmicas dependentes de tamanho de NPAg, e que as constantes de velocidade de dissolução de NPAg baseadas em massa diminuiram conforme a concentração aumentou.

Ambos os fenômenos podem ser causados pela depleção de oxigênio molecular e íons hidrogênio (KENT & VIKESLAND, 2012).

Outra interpretação a ser considerada é que a agregação e a dissolução atuam como processos concorrentes, os quais dependem da concentração inicial de nanopartículas e tamanho. Em concentrações mais altas de NP<sub>Ag</sub>, maior número de colisões entre as interpartículas levam a uma agregação mais rápida causando dissolução constante de taxa de declínio. O pseudoequilíbrio pode ser uma função de quanto  $\text{Ag}^+$  foi liberado antes da agregação quase completamente saciou a reação de dissolução.

Agregados grandes e densos diminuem a área de superfície exposta e impedem o transporte de reagentes para locais ativos de forma mais eficaz do que pequenos, abertos agregados. Taxa de dissolução, solução química, superfície revestimento, concentração e tamanho e forma das partículas podem alterar a taxa de agregação, do tamanho e estrutura dos agregados. Portanto, os efeitos da agregação na dissolução do NP<sub>Ag</sub> podem ser mais pronunciados em algumas situações do que em outras (KENT & VIKESLAND, 2012).

Esforços futuros podem se concentrar para investigar os efeitos do revestimento, tamanho e forma da superfície na dissolução do NP<sub>Ag</sub> sob várias condições ambientais. Informações obtidas desses experimentos é essencial para entender a interação entre processos de dissolução e agregação e o destino final de NP<sub>Ag</sub> no ambiente.

## 5.5 TOXICIDADE DOS LIXIVIADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Os testes de toxicidade no organismo *Daphnia magna* mostraram que todas as amostras analisadas são altamente tóxicas (Tabela 16). O nível de toxicidade das amostras dos lixiviados dos reatores pilotos foi estabelecido segundo Marsalek et al. (1999) apud Restrepo (2013): não tóxico  $\text{CE}_{50} > 100$ ; potencialmente tóxico  $100 > \text{CE}_{50} > 40$ ; tóxico  $40 > \text{CE}_{50} > 10$ ; muito tóxico  $\text{CE}_{50} < 9$ . Na Tabela 16, apresenta-se os valores da  $\text{CE}_{50}$  referentes ao lixiviado extraído dos pilotos simuladores de aterro sanitário.

O teste de toxicidade aguda utilizando apenas soluções puras de nanopartículas de prata, com concentração de 10.000 ppm foi realizado e apresentou CE50 de  $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , demonstrando quão tóxica é essa substância pura. Algumas diferenças foram observadas no comportamento toxicológico em relação aos diferentes lixiviados, resultantes dos pilotos com diferentes concentrações de nanopartículas inseridas. Como esperado, a concentração de  $450 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  foi altamente tóxica, com um valor médio de CE50 de 1,52%, conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Valores médios e desvio padrão de CE 50, 48 % para amostras de lixiviados

Amostras	CE 50,48 h (%)	Desvio Padrão
(RP1) Controle	3.37	0.075
(RP2) 50 mg	2.16	0.3
(RP3) 150 mg	2.01	0.175
(RP4) 450 mg	1.52	0.234

Comparando os valores médios de toxicidade entre os lixiviados de todos os reatores pilotos, era esperado, segundo a CE 50, 48 h, que o lixiviado produzido nas amostras de RP4 fosse o mais tóxico, com média de 1,52%. O baixo valor do desvio padrão indica que os resultados estão próximos do valor esperado. Na mesma Tabela, pode-se observar que a amostra RP1 mostrou ser menos tóxica que as demais amostras. No entanto, o valor médio de CE50 foi de 3,37%, mostrando que, mesmo sem a adição de NPAg (RP1), o lixiviado é tóxico por si só, mesmo sem a presença de nanopartículas de prata. Essa pode ser considerada uma dificuldade em estudos com toxicidade de lixiviados, pois já apresentam valores elevados por si só, o que dificulta medir a interferência de outros compostos.

A elevada toxicidade dos reatores 2, 3 e 4, 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 50, 48h de  $0,63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , mostrando o quão tóxico é este produto. Esse fato corrobora assim que o piloto 1, 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. Uma análise da literatura mostra que a concentração inibitória efetiva de nanopartículas de prata, apesar das diferenças entre os diferentes nanomateriais, a concentração letal na maioria dos estudos para vírus e células, ocorre dentro

do intervalo de concentração estreita em torno de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de NPAg (VAZQUEZ-MUÑOZ et al., 2017).

Segundo Restrepo (2013), a alta toxicidade desse lixiviado pode ser relacionada pela mistura da parte orgânica e sintética, que produz reações químicas, facilitando a solubilização de substâncias tóxicas da matriz sólida para a fase aquosa. Também se faz necessário avaliar os valores de pH encontrados nos lixiviados utilizados (variando entre 3,43 e 5,46), considerados baixos, provavelmente devido à produção de ácidos minerais e sais ácidos, 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 ( $>1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tornando-os altamente tóxicos.

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). O lixiviado desses reatores são misturas complexas, que contêm concentrações consideráveis de macronutrientes, induzindo uma alta DQO. A toxicidade variável pode ser atribuída à diferença nas concentrações de DQO (BLINOVA et al., 2013), pois o DQO e outros componentes orgânicos podem influenciar substancialmente a especiação, toxicidade e biodisponibilidade da prata para organismos aquáticos (BIANCHINI e WOOD, 2008).

As correlações dos resultados das variáveis físico-químicas com os resultados da variável toxicológica CE50,48 h foram realizadas, na tentativa de identificar as principais variáveis responsáveis pelo efeito tóxico do lixiviado. Na Tabela 13 estão as correlações entre as variáveis analisadas e a toxicidade.

Tabela 13 - Correlação de variáveis físico-químicas e CE 50,48 h

Variáveis	Reator Piloto			
	RP1	RP2	RP3	RP4
pH	0.25	-0.89	-0.09	0.76
DQO	-0.99	-0.63	0.90	-1
ST	-0.97	-0.98	-0.57	0.99
STV	-0.79	-0.99	0.90	0.97
STF	-0.98	-0.78	0.19	0.97
Ni	0.99	0.97	0.47	-0.82
Pb	-0.92	-0.69	-0.72	0.93
Cr	-0.96	-0.73	0.32	-0.86
Cu	-0.99	-0.92	-0.71	-0.99
Cd	0.83	0.02	0.97	-0.69
Fe	-0.90	-0.48	0.54	0.63
Ag	0.92	0.98	0.54	-0.79

Poucos parâmetros tiveram baixa correlação com a toxicidade. As variáveis STV e DQO foram as que mais se correlacionaram com a variável toxicológica CE50,48 h. Além disso, o RP1 apresentou uma correlação muito forte ou forte com todas as variáveis, exceto o pH, evidenciando que a adição de NPAg pode ter influenciado essa variável, e a prata pode ter sido complexada com outros elementos ou compostos orgânicos. Esse comportamento também sugere que a presença de compostos orgânicos recalcitrantes, como já estudado por Kjeldsen et al. (2002) e pode ter influenciado a toxicidade (GIANNIS et al., 2008).

Entre os oligoelementos, Ni, Pb, Cr, Cu e Ag apresentaram forte correlação com a variável toxicidade. O Pb apresentou alta correlação com a toxicidade e Cu foi o elemento que apresentou maior correlação com a toxicidade entre oligoelementos. O Cd apresentou baixa concentração. Isso pode estar relacionado ao fato de o Cd ter sido complexado com compostos orgânicos, aumentando a toxicidade. No entanto, o Fe apresentou altas concentrações nas análises, mas sua correlação com a toxicidade foi baixa, exceto no RP1, que teve correlação muito forte com a toxicidade, evidenciando que nos outros pilotos, o Fe pode ter sido complexado com o NPAg.

Metcalf e Eddy (2003) afirmam que à medida que o pH neutraliza, a DQO diminui devido à degradação da matéria orgânica e, assim, diminui a toxicidade. No entanto, esse fato ocorreu apenas com amostras de RP4 e RP3. Ainda, para Pablos et al. (2011), essa correlação

não deve ser considerada uma relação de causa e efeito, mas uma associação entre as variáveis físico-químicas e o teor total de substâncias tóxicas no lixiviado.

Segundo Restrepo (2013), as baixas concentrações de oligoelementos nos quatro reatores-piloto são características de novos lixiviados. O autor também afirma que, em geral, Cr, Cu e Ni não apresentam correlação significativa com a toxicidade. O Pb apresentou alta correlação com a toxicidade, e pode-se dizer que isso se deve ao fato de que, em algumas amostras, o Pb estava acima da concentração que causa efeito agudo ( $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$  CETESB, 1990). O Cu, foi o elemento traço que apresentou a maior correlação com a toxicidade. Sua concentração estava acima dos valores que causam efeito agudo em organismos aquáticos ( $0,009 \text{ mg.L}^{-1}$ ; CETESB, 1990).

Como os oligoelementos são submetidos a forte adsorção às partículas do solo, complexação e quelação (transporte) com ligantes orgânicos e inorgânicos, podem causar movimentos lentos, diminuir sua disponibilidade e toxicidade (XIAOLI et al., 2007; RESTREPO, 2013). Em geral, as correlações mostraram que a adição de NPAg nos reatores pilotos aumentou a toxicidade dos lixiviados e os resultados das análises toxicológicas levam a crer que a nanop prata é muito tóxica ao organismo *Daphnia magna*. No entanto, na análise estatística dos dados, o valor de  $p$  foi de 0,49, indicando que, estatisticamente, as médias dos valores de CE<sub>50</sub>,48h não apresentaram diferença significativa.

Ainda nessa questão, por exemplo, em um sistema com níveis elevados de cloretos e sulfuretos (como lixiviado composto e lixiviado de aterro), as NPAg liberadas podem se transformar em cloretos de prata (AgCl) e sulfeto de prata (Ag<sub>2</sub>S) que são menos tóxicos em relação a Ag iônicos metálicos e NPAg (GITIPOUR et al., 2016; LEVARD et al., 2012; KIM et al., 2010). É geralmente assumido que a toxicidade dos nanomateriais diminui à medida que a complexidade dos sistemas biológicos aumenta (FRANCI et al., 2015; KRISHNARAJ et al., 2016; KWAK e AN, 2016; MARTINEZ-GUTIERREZ et al. 2010; PANÁČEK et al., 2009; RAI et al., 2009).

## 5.6 ASPECTOS GERAIS

Em resumo, a caracterização das NP, o monitoramento dos lixiviados, os testes de potencial metanogênico, toxicidade e dissolução forneceram informações sobre a mobilidade de NP no lixiviado do aterro e os efeitos nos possíveis processos biológicos do aterramento de resíduos sólidos. Maiores concentrações de fase aquosa suportam dispersibilidade e dissolução das nanopartículas adicionadas devido à interação com componentes de lixiviado, estabilizando a prata na fase aquosa. No entanto, a maioria das nanopartículas aquosas podem agregar e estarem presentes como partículas maiores que podem ser retidas nos resíduos sólidos à medida que o lixiviado se move através do aterro (BOLYARD; REINHART; SANTRA, 2013).

É importante ressaltar que NPAg de diferentes estudos têm diferentes estruturas e características químicas e propriedades, tais como tamanho, forma ou estabilizador. As propriedades antibacterianas de NPAg também podem diminuir na presença de matéria orgânica natural dissolvida e íons divalentes (KRAMER et al., 2010; ZHANG et al., 2009).

A função antimicrobiana da nanop prata é atribuída a uma combinação da liberação contínua de íons de prata por dissolução. A liberação de íons de prata é uma das razões mais importantes para causar a inibição do crescimento microbiano (SINTUBIN et al., 2011). Essa dissolução, em condições aeróbicas, tem sido melhor estudada (CHOI et al., 2008; NAVARRO et al., 2008; WIJNHOVEN et al., 2009). Ademais, a liberação de prata sob condições anaeróbicas é muito menor, sugerindo que o oxigênio dissolvido é essencial para o processo de dissolução oxidativa que converte nanop prata em íons (LIU e HURT, 2010; LIU et al., 2011). Perfis de composição de elementos semelhantes com nanop prata indicam que íons de prata e NPAg são adsorvidos à biomassa ou precipitam na presença de ligantes como sulfetos e cloretos (KISER et al., 2010; YANG et al., 2012).

Os íons de prata interagem com grupos celulares essenciais, que podem inativar enzimas vitais e inibir a replicação do DNA (KLAINÉ et al., 2008). Quando as nanopartículas são de tamanho pequeno (<10 nm), podem entrar nas células e diretamente liberar os íons de prata, alterando ou inibindo o crescimento, além de levar até morte celular (CHOI et al., 2008; LIANG et al., 2010; MATSUMURA et al., 2003).

Metais pesados como Zn, Cr, Cu e Cd inibem a atividade microbiana anaeróbica nos processos de digestão (ALKAN et al., 1996; AQUINO e STUCKEY, 2007). No entanto, as nanopartículas metálicas podem apresentar diferentes comportamentos físico-químicos e toxicológicos do que as espécies iônicas.

Por exemplo, a metade das concentrações efetivas máximas (CE50) para inibir a produção de metano pelas nanopartículas de CuO e ZnO foi de 10,7 mg.L<sup>-1</sup> (Cu) e 57,4 mg.L<sup>-1</sup> (Zn) respectivamente, enquanto as concentrações de EC50 foram 129 mg.L<sup>-1</sup> para CuO e 101 mg.L<sup>-1</sup> para o forma *bulk* ZnO (LUNA-DELRISCO et al., 2011). Outros pesquisadores descobriram que as nanopartículas de ZnO e a forma *bulk* inibiram a produção de metano em 18,3% e 75,1% nas concentrações de 30 e 150 mg de ZnO / g-TSS, respectivamente (MU E CHEN, 2011). No momento, pouco é conhecido sobre o impacto das NPAg na digestão anaeróbica de lodo e o potencial de liberação de Ag<sup>+</sup> de NPAg sob condições anaeróbicas.

A análise comparativa dos efeitos tóxicos de uma única nanopartícula de prata em sistemas biológicos de diferentes níveis de complexidade é escassa. Então, as propriedades inibitórias podem ser relacionadas também à quantidade da liberação e à exportação de íons de prata, e não somente às características das nanopartículas por si.

O pH também pode ter relação direta com a microbiota do interior dos reatores pilotos. A queda do pH para todas as amostras pode ser devido à geração de AGV e o consumo de alcalinidade na fermentação de glicose (RITTMANN e MCCARTY, 2001). O pH neutro poderia também favorecer o crescimento de metanogênicos (JOÖRDENING e WINTER, 2005). Análise de perfis dos AGV pode ser mais sensível para indicar a digestão anaeróbia em progresso. Infelizmente nesse trabalho não foram mensurados todos os AGV, mas sabe-se que em estudos de degradação anaeróbica da glicose, apenas acetato e ácido propiônico foram detectados como intermediários, que foi consistente com outros achados (ZINDER, 1986), sugerindo que a glicose é metabolizada diretamente em acetato, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou metano no estágio inicial da digestão (YANG et al., 2012a).

Yang et al. (2012b) determinaram o impacto de nanopartículas de Ag na digestão anaeróbica de resíduos de aterro. Resíduos sólidos urbanos foram carregados em biorreatores de aterro idênticos (9 L de volume cada) e expostos a NPAg (tamanho médio de partícula =

21 nm) em concentrações de 0,1 e 10 mg.kg<sup>-1</sup> de sólidos. A digestão anaeróbia foi realizada por mais de 250 dias, a produção cumulativa de biogás foi registrada automaticamente, e as mudanças nas propriedades químicas dos lixiviados foram analisadas. Não houve diferenças significativas no volume cumulativo de biogás ou na taxa de produção de gás entre a experiência de controle e 1 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto os sólidos de aterro expostos a NPAg a 10 mg.kg<sup>-1</sup> resultaram na redução da produção de biogás, acúmulo de ácidos graxos voláteis e um período prolongado de baixo pH dos lixiviados (entre 5 e 6), similar a este estudo. Os resultados quantitativos da PCR após o dia 100, também os números do gene 16S rRNA dos metanogênicos, foram significativamente reduzidos no biorreator tratado com 10 mg NPAg / kg. Os resultados sugerem que as NPs de Ag na concentração de 1 mg.kg<sup>-1</sup> de sólidos têm impacto mínimo na digestão anaeróbia do aterro, mas na concentração de 10 mg / kg ou mais inibem a metanogênese e a produção de biogás no aterro (YANG et al., 2012c).

O volume acumulado de biogás e a taxa de produção de biogás são bons indicadores de um processo de estabilização de sólidos nos biorreatores dos aterros sanitários (YANG et al., 2012b). É comum verificar a transição de um ambiente aeróbio para um meio anaeróbio, e assim o início do processo de degradação microbiana anaeróbica, nas primeiras duas a três semanas após a introdução dos resíduos para o biorreator (POHLAND e KIM, 1999), o que ocorreu nos reatores pilotos em estudo (diminuição do oxigênio nos sistemas após instalação). Porém, foi verificado alguns pontos com entradas de oxigênio, resultantes de vazamentos do sistema, o que pode ter prejudicado ou atrasado o processo de biodegradação anaeróbia e assim a consequente geração de metano.

Yang et al. (2012a) também verificaram que a quantidade de biogás emitida em volume, diminuiu após o dia 43 quando tratado com nanoprata. Isso é provável porque nenhum CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> substanciais poderiam ser produzidos quando o processo de fermentação quase cessou após o dia 43 (considerando o perfil de picos de AGV). Assim, nesse trabalho também foi observado fenômeno semelhante, com baixa produção de biogás e metano inibido mesmo para o branco, mostrando que o pH baixo e acúmulo de AGV podem influenciar mais diretamente a digestão anaeróbia do que a concentração de nanoprata. Juntamente com os perfis cumulativos de produção de gás, os resultados indicaram que metanogênese foi fortemente inibida nos reatores.

Tendências e valores semelhantes das mudanças de AGV do lixiviado foram observadas por Yang et al. (2012b). Essas mudanças também refletem em outros valores, como na DQO (ou DQO solúvel) e o pH. O pH aumentou lentamente e gradativamente, mas ainda assim continuaram ácidos, com tendência de aumento lento quando tratados com nanopartículas, como já observado por Yang et al. (2013). Altas concentrações de amônia também podem contribuir para inibição metanogênica, pois também altera os microorganismos envolvidos (WEISS et al., 2009).

A prata total no lixiviado não seguiu um padrão de apresentação dos dados no lixiviado. Alguns autores indicam que a prata pode ser precipitada como  $\text{Ag}_2\text{S}$  sob condições anaeróbicas ou sorvido em sólidos (LEVARD et al., 2011; LIU et al., 2011; NOWACK, 2010; OROMIEH, 2011; POTERA, 2010).  $\text{Ag}^+$  também pode reagir com ânions nos lixiviados e grupos funcionais de sólidos para formar complexos, como  $\text{AgCl}$  e  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . (STUMM e MORGAN, 1996). Além disso, outros compostos podem influenciar a oxidação da NPAg, como a Amônia, através da formação de amins de prata com o  $\text{Ag}^+$  adsorvido quimicamente na superfície da NPAg. A prata também está relacionada com a presença de outros ions, como é o caso do cloreto. Em sistemas onde ocorrem oxidação, a ausência de equilíbrio é devida a alta concentração de  $\text{Cl}^-$ , que atua como um sumidouro para íons  $\text{Ag}^+$ , através de a formação de complexos  $\text{AgCl}_2^-$  e  $\text{AgCl}_3^{2-}$ , mantendo assim um alto gradiente de  $\text{Ag}^+$  entre a superfície das nanopartículas e a solução (LIU e HURT 2014).

A atividade metanogênica nos quatro reatores pilotos foi inibida, independentemente da quantidade de nanopartícula adicionada. As evidências de apoio incluem a baixa produção gasosa, baixa porcentagem de metano em todo o experimento, período prolongado de acumulação de AGV, baixo pH e diminuição da microbiota metanogênica. A acumulação de ácidos e baixo pH causa deterioração condições que inibem a população metanogênica e a metanogênese. Como a metanogênese é muito sensível à inibição por uma variedade de substâncias tóxicas, a inibição metanogênica por nanoprata poderia ser o modo mais significativo de toxicidade. Além disso, a presença de oxigênio também pode ter inibido a evolução da metanogênese. A remoção da carga orgânica ocorreu para todos os pilotos, e a concentração de nanoprata influenciou de maneira mais significativa a diminuição da

abundância relativa dos micro-organismos presentes em cada RP, de modo que o RP4 apresentou a menor abundancia relativa de gêneros sequenciados.

## 6 CONCLUSÕES

Nesse estudo foi avaliado a influência de nanopartículas de prata em resíduos sólidos urbanos, por meio de reatores pilotos, simulando aterro sanitário e com diferentes concentrações desse material. Baseando-se nos resultados e discussões aqui apresentados, as seguintes conclusões foram formuladas:

- Foi verificado o comportamento da biodegradabilidade dos resíduos no interior dos reatores pilotos, porém, as diferenças entre as três diferentes concentrações de NPAg nos reatores pilotos não seguiram uma proporcionalidade, dificultando analisar a interferência de diferentes concentrações de nanop prata;
- Em relação as fases de degradação, no período de estudo, os lisímetros permaneceram nas fases iniciais, com acidificação, mas não chegaram a entrar em metanogênese, o que pode estar relacionado a falhas do projeto e monitoramento dos reatores pilotos, como a entrada de oxigênio em determinados períodos, o que altera as condições anaeróbias necessárias para os micro-organismos metanogênicos. Isso acabou por resultar na baixa quantidade de gás metano emitido, com leve aumento somente nos meses finais de monitoramento.
- Os valores dos parâmetros físico-químicos encontrados em lixiviados apresentam uma larga amplitude de valores, pois estão relacionados diretamente com o tempo de vida do lixiviado, bem como do local de origem. Os dados encontrados para os quatro lisímetros desse estudo condizem com valores encontrados em outros experimentos com lisímetros, quando a fração biodegradável de poluentes orgânicos ainda está elevada, ou seja, de lixiviados provenientes de aterramentos “jovens”;
- Verificou-se alta concentração de constituintes orgânicos e inorgânicos e concentração de metais pesados em quantidade residual (já que os resíduos são de natureza doméstica). Ocorreu remoção da matéria orgânica ao longo do tempo em todos os pilotos, independente da concentração de nanopartículas adicionada;

- A análise de sequenciamento genético mostrou que a maior concentração de nanopartículas de prata diminuiu a diversidade microbológica, porém, os microorganismos mais significativos foram semelhantes para todos os pilotos. Os principais organismos encontrados estão de acordo com outros estudos que tratam da microbiota de aterros sanitários e/ou lixiviados;
- A nanop prata não possui um comportamento estável, pois pode apresentar diferentes caminhos na lixiviação, que envolvem desde a dissolução, aglomeração, oxidação a complexação;
- As variáveis físico-químicas dos lixiviados podem fornecer fortes indícios em estudos sobre a toxicidade aguda. A *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. Ademais, verificou-se que o pH está correlacionado com a toxicidade, e o lixiviado por si só, mesmo sem a adição de NP Ag, já é altamente tóxico;
- Devido à heterogeneidade do lixiviado do aterro e à variação nas características das nanopartículas, é um desafio prever a mobilidade de NPs em um aterro sanitário. Existem lacunas de conhecimento em relação aos mecanismos que controlam o destino de NPs em aterros sanitários devido à falta de técnicas analíticas que possam identificar NPs em uma matriz heterogênea complexa e a variações no revestimento, tamanho, forma, composição, contaminantes e demais características tanto dos reatores como da massa de resíduos.

## 7 RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas neste estudo, recomenda-se:

- A continuidade do monitoramento do experimento piloto e congelamento de amostras, permitindo a continuidade de análises biofísico-químicas, a fim de acompanhar as futuras mudanças que ocorrerão durante a fase metanogênica e a estabilidade dos reatores;
- Elaboração de novos projetos para construção de reatores piloto que permitam a aplicação de metodologias que comportem simultaneamente analisar o RSU e o lixiviado. Assim, refletir em próximos pilotos que permitam retiradas de amostras em diferentes alturas do lisímetro, bem como possibilidade de realização de caracterizações do material do interior.
- Construção de pilotos em triplicata com as mesmas condições e concentrações de nanopartículas;
- A execução de análises de qPCR, com o objetivo de ampliar o conhecimento quantitativo com maior precisão.
- A realização de mais ensaios de toxicidade, com o intuito de avaliar os efeitos sinérgicos da ação dos contaminantes sobre organismos aquáticos, bem como o comportamento da variável toxicidade aguda ao longo do tempo.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: Classificação dos resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública. Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2016.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.
- ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil** - 2017. São Paulo: Abrelpe, 2017
- AHMAD, Z.; PANDEY R.; SHARMA S.; KHULLER G.K. Alginate nanoparticles as antituberculosis drug carriers: formulation development, pharmacokinetics and therapeutic potential. **Indian J Chest Dis Allied Science**. v. 48, p. 171-179, 2005.
- AKARSUBASI, A.T.; INCE, O.; KIRDAR, B.; OZ, N.A.; ORHON, D.; CURTIS, T.P.; HEAD, I.M.; INCE, B.K. Effect of wastewater composition on archaeal population diversity. **Water Research**, v. 39, p.1576-1584, 2005
- ALVES, R. **Tratamento e Valorização de Dejetos da Suinocultura Através de Processos Anaeróbios** : Operação e Avaliação de Diversos Reatores em Escala Real. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina 2007.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. AWWA; WPCF. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. Washington. APHA, v. 21., 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, Washington: APHA. D. C. 1325p., 1998.
- AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n 2, p. 192-201, 2007.
- ARAÚJO, J. C. **Biofilmes anaeróbios: desenvolvimento e caracterização filogenética usando a hibridação in situ com sondas fluorescentes**. 2001. 188f. Tese (Doutorado em

Engenharia Civil, área de concentração: Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

BAALOUSHA, M. et al. Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v. 454–455, p. 119–131, 2013.

BAREITHER, C.A; WOLFE, G.L.; MCMAHON, K.D; BENSON, C.H. Microbial diversity and dynamics during methane production from municipal solid waste. **Waste Management**. v.33, n.10, p. 1982–92, 2013.

BARKER, D. J.; STUCKEY, D. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. **Water Research**. v. 33, n. 14, p. 3063-3082, 1999.

BARLAZ, M. A., HAM, R. K., & SCHAEFER D.M., Mass balance analysis of decomposed refuse in laboratory scale lysimeters, **ASCE J. Environ. Eng.**, 115, 1088, 1989.

BARLAZ, M. A., HAM, R. K., AND SCHAEFER, D. M., Methane Production from Municipal Refuse: A Review of Enhancement Techniques and Microbial Dynamics, **CRC Crit. Rev. Environ.Contr.**, 19, 6, 557, 1990.

BARLAZ, M.A., SCHAEFER, D.M., & HAM, R.K., Bacterial Population Development and Chemical Characteristics of Refuse Decomposition in a Simulated Sanitary Landfill, **Appl. Environ. Microbiol.**, 55, 55, 1989a.

BEN JABER, M. et al. Biofiltration of high concentration of H<sub>2</sub>S in waste air under extreme acidic conditions. **New Biotechnology**, v. 33, n. 1, p. 136–143, 25 jan. 2016.

BENN, T. M.; WESTERHOFF, P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 11, p. 4133–4139, jun. 2008.

BENN, T. M.; WESTERHOFF, P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 11, p. 4133–4139, jun. 2008.

BERNAT, Katarzyna et al. Biogas production from different size fractions separated from solid waste and the accompanying changes in the community structure of methanogenic Archaea. **Biochemical Engineering Journal**. v.100, p. 30-40, 2015.

BHALLA, B.; SAINI, M.; JHA, M. Characterization of Leachate from Municipal Solid Waste (MSW) Landfilling Sites of Ludhiana, India: A Comparative Study. **International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.ijera.com>. Acesso em: 20 fev. 2019.

BIANCHINI, A., WOOD, C.M. Does sulfide or water hardness protect against chronic silver toxicity in *Daphnia magna*? A critical assessment of the acute-to-chronic toxicity ratio for silver. **Ecotox. Environ. Saf.** 71, 32–40. 2008.

BLAISE, C. et al. Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms. **Environmental Toxicology**, v. 23, n. 5, p. 591–598, 2008.

BLINOVA, I., NISKANEN, J., KAJANKARI, P., KANARBIK, L., KAKINEN, A., TENHU, H., PENTTINEN, O., KAHRU, A., 2013. Toxicity of two types of silver nanoparticles to aquatic crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.** 20, 3456–3463.

BOLDRIN, A., HANSEN, S.F., BAUN, A., HARTMANN, N.I.B., ASTRUP, T., 2011. Nanowaste: business-as-usual or a new challenge for the waste industry? In: Proceedings Sardinia 2011, 13th **International Waste and Landfill Symposium**, Cagliari, September 2011.

BOLYARD, S. C.; REINHART, D. R.; SANTRA, S. Behavior of Engineered Nanoparticles in Landfill Leachate. **Environmental Science & Technology**, p. 130710152553007, 10 jul. 2013.

BOLYARD, Stephanie Carbone. **Fate Of Coated Zinc Oxide Nanoparticles In Landfill Leachate**. Tese (Doutorado em Engenharia civil e ambiental). College of Engineering and Computer Science. University of Central Florida, Orlando. 2008.

BOONE, D.; WHITMAN, W.; ROUVIERE, P. Diversity and taxonomy of methanogens. In: FERRY, J.G. (Ed.). **Methanogenesis – Ecology, Physiology, biochemistry & Genetics**. New York: Chapman & Hall, p. 35-80, 1993.

BORGES, M. E.; LIMA, J. M. S. **Aterro Sanitário – Planejamento e Operação**. Viçosa, CPT, 66 p., 2000

BORGLIN, S. E. et al. Comparison of Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Municipal Solid Waste. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 54, n. 7, p. 815–822, jul. 2004.

BORGLIN, S. E. et al. Comparison of Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Municipal Solid Waste. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 54, n. 7, p. 815–822, jul. 2004.

BORM, P., ROBBINS, D., HAUBOLD, S., KUHLEBUSCH, T., FISSAN, H., DONALDSON, K., SCHINS, R., STONE, V., KREYLING, W., LADEMANN, J., KRUTMANN, J., WARHEIT, D., OBERDORSTER, E.. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. **Particle and Fibre Toxicology** v. 3, n. 11. 2006

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

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Presidência da República, Casa civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, DF, 2 ago. 2010.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2017. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2017> > Acesso em: março 2019.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº307**, de 5 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>>. Acesso em: Agosto 2018.

BSI - PD 6699-2, **Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials**. British Standards Institute. 2007.

BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G.; GOLIMOWSKI, J.; URBAN, P. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. **Waste Management**, v. 29, p.2587–2595, 2009.

CAMPOS, GM. **Estatística prática para docentes e pós-graduandos 2000**. Disponível em: [http://www.forp.usp.br/restauradora/gmc/gmc\\_livro/gmc\\_livro\\_cap14.html](http://www.forp.usp.br/restauradora/gmc/gmc_livro/gmc_livro_cap14.html).

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

CARDINALI-REZENDE, J. et al. Prokaryotic diversity and dynamics in a full-scale municipal solid waste anaerobic reactor from start-up to steady-state conditions. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 373–383, 1 set. 2012.

CARNEIRO, P.H. **Efeito da adição de lodo ao inóculo de reator anaeróbio híbrido sólido-líquido tratando fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, 2005.

CASTILHOS JUNIOR, A. B et al. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro, ABES , 2003.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água**: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. In: ZANTA, M. Z.; MARINHO, M. J. M. R.; LANGE, L. C.; PESSIN, N. Resíduos Sólidos, Saúde e Meio Ambiente: Impactos Associados aos Lixiviados de Aterro Sanitário. Petrópolis - RJ: Sermograf Artes Gráficas e Ed. Ltda., 494 p., 2006.

CASTILHOS JUNIOR, A.B.; DALSSASSO, R.L.; ROHERS, F. **Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado**. Eng Sanit Ambiental. v.15 (4) p. 385-392, 2010

CCE – CENTRO PARA CONSERVAÇÃO E ENERGIA. **Guia Técnico de Biogás**. Amadora – Portugal, 117 p., 2000.

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

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. v.5. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CHERNICHARO, Carlos A de L. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, vol 5: Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. SEGRAD; UFMG. Belo Horizonte/MG, 246p. 1997.

CHESF - Companhia Hidroelétrica de São Francisco. Resíduos Sólidos Urbanos. Departamento de Engenharia de Geração / Divisão de Tecnologia de Energia. **Inventário de Fontes Energéticas Brasileiras**. Volume II: Tecnologias. Rio de Janeiro, 1987.

CHOI, O. et al. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 3066–3074, jun. 2008.

CHOI, O., DENG, K.K., KIM, N.J., ROSS JR., L., SURAMPALLI, R.Y., HU, Z., 2008. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. **Water Research** v. 42 n. 12, p. 3066-3074, 2008.

CHOWDHURY, I.; CWIERTNY, D.; WALKER, S.L. Combined Factors Influencing the Aggregation and Deposition of Nano-TiO<sub>2</sub> in the Presence of Humic Acid and Bacteria. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 13, p. 6968–76, 2012.

CHRISTENSEN, J.B., JENSEN, D.L., FILIP Z., GRØN C., AND CHRISTENSEN T.H., Characterization of the dissolved organic carbon in landfill polluted groundwater, **Water Res.**, 32, 125, 1998.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN, P.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G.; NIELSEN, P. H.; BJERG, P. L.; HOLM, P. E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. **Environ. Sci. Technol.** v.24, p 119–202. 1994.

CHRISTENSEN, T.H. AND KJELDSEN, P., Basic biochemical processes in landfills. Chapter 2.1 in Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact, Christensen, T.H., Cossu, R., and Stegmann, R., Eds., **Academic Press**, London, UK, 1989.

CHYNOWETH, D.P.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Anaerobic digestion of municipal solid wastes. IN: Palmisano, A.C. and Barlaz, M.A. (eds). **Microbiology of Solid Waste**. CrC Press, Inc., Boca Raton, Florida. p. 71-113, 1996.

COLLERAM, E.; PENDER, S. Anaerobic biodegradability, methanogenic activity and toxicity test systems: defining the test conditions. In: WORKSHOP ON HARMONISATION OF ANAEROBIC BIODEGRADATION, ACTIVITY AND INHIBITION ASSAYS, 2002, Lago d’Orta-Italy. Proceedings, Lago d’Orta-Italy: Jos Ligthart and Hans Nieman, p. 1-10, 2002.

COLLINS, G.; WOODS, A.; MCHUGH, S.; CARTON, M.W.; O’FLAHERTY, V. Microbial community structure and methanogenic activity during start-up of psychrophilic anaerobic digesters treating synthetic industrial wastewaters. **Fems Microbiology Ecology**, v. 46, p. 159-170, 2003.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 110–116, 15 fev. 2019.

D’ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 2.ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 370p. 2000.

DAN, A. et al. Removal of heavy metals from synthetic landfill leachate in lab-scale vertical flow constructed wetlands. **Science of The Total Environment**, v. 584–585, p. 742–750, 15 abr. 2017.

DEZOTTI, M; SANT’ANNA JR; BASSIN, J.P. **Processos biológicos avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para o estudo da diversidade microbiana**. Editora Interciência. Rio de Janeiro. 2011.

DÍAZ, E.; AMILS, R.; SANZ, J.L. Molecular ecology of anaerobic granular sludge grown at different conditions. **Water Science and Technology**, v. 48, n. 6, p. 57-64, 2003

DIXON, N.; JONES, D. R. V. Engineering properties of municipal solid waste. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 23, n. 3, p. 205–233, jun. 2005.

DOLFING, J.; BLOEMEN, W. G. B. M. Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. **Journal of Microbiology Methods**, v. 4, n. 1, p. 1-12, 1985.

DWIVEDI, Amarendra Dhar et al., 2015; Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, p. 64–78, 2015.

ECKELMAN, M.J., GRAEDEL, T.E. Silver emissions and their environmental Impacts: a multilevel assessment. **Environmental Science & Technology** 41 (17). 2007

FAISAL, M.; UNNO, H. Kinetic analysis of palm oil mill wastewater treatment by a modified anaerobic baffled reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 9, n. 1, p. 25-31, 2001.

FEI, X.; ZEKOS, D.; RASKIN, L. Archaeal community structure in leachate and solid waste is correlated to methane generation and volume reduction during biodegradation of municipal solid waste. **Waste Management**. v.36, p.184–190, 2015.

FIORENTIN, Odacir. **Uma proposta de consórcio para gerenciamento de resíduos sólidos urbanos na unidade de receita da costa oeste pela companhia de saneamento do Paraná**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. 93p. 2002.

FLORENTINO, H. O.; BISCARO, A. F. V.; PASSOS, J. R. S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica - AME. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

FORESTI, E.; FLORENCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. **Fundamentos do Tratamento Anaeróbio**. In: Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo. Rio de Janeiro: PROSAB, ABES. Cap. 2, pp. 2952, 1999.

FRANCI, G., FALANGA, A., GALDIERO, S., PALOMBA, L., RAI, M., MORELLI, G., GALDIERO, M. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. **Molecules** 20, 8856–8874., 2015.

GAISER, B.K., FERNANDES, T.F., BISWAS, A., ROSENKRANZ, P., STONE, V., JEPSON, M.A., BRITTON, G.J., LEAD, J.R., BAALOUSHA, M., COLE, P.A., JU-NAM, Y., TYLER, C.R., JOHNSTON, B.D., SCOWN, T.M. Interspecies comparisons on the uptake and toxicity of silver and cerium dioxide nanoparticles. **Environ. Toxicol. Chem.** 31, 144–154, 2012.

GAJEWICZ, B. RASULEV, T.C. DINADAYALANE, P. URBASZEK, T. PUZYN, D. LESZCZYNSKA, J. LESZCZYNSKI, Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: application of computational approaches, **Adv. Drug Deliv. Rev.** v. 64 p. 1663–1693, 2012.

GANZOURY, M. A.; ALLAM, N. K. Impact of nanotechnology on biogas production: A mini-review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1392–1404, 1 out. 2015

GARCIA, J.L.; PATEL, B.K.C.; OLLIVIER, B. Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archaea. **Anaerobe**, v. 6, p. 205-226, 2000.

GARCILASSO, V. P.; VELÁZQUEZ, S. M.; COELHO, S. T.; Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás Proveniente de Aterro Sanitário - Estudo de Caso. Temário: Meio Ambiente e Mudanças Climáticas/Ambiental. p.1249-1261. 2009

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

GITIPOUR, A. et al. Anaerobic toxicity of cationic silver nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v. 557–558, p. 363–368, 1 jul. 2016.

GOMES, L. P.; MARTINS, F. B. **Projeto, implantação e operação de aterros sustentáveis de resíduos sólidos urbanos para municípios de pequeno porte**. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, p.51-105, 2003

GOMES, L.P. (coord.). in: **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. GOMES L. P.; CANTANHEDE, A. L. G.; AMORIM, A. K. B.; CASTILHOS JR., A. B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J. A.; JUCÁ, J. F. T.; LANGE, L. C.; LEITE, V. D., eds. Rio de Janeiro: ABES, v. 1, p. 97-139. 2009.

GÓMEZ, P.V.; TORRES, M.L. **Caracterización microbiológica de lodos anaerobio presentes en reactores alimentados con cachaza tratada y sin tratar**. In: Oficina E Seminário Latino-Americano De Digestão Anaeróbia, 6., 2000, Recife. Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, v. 2, p. 93-96, 2000.

GONG, P. et al. Preparation and antibacterial activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ag nanoparticles. **Nanotechnology**. V.18, p. 604–611, 2007.

GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T., LIM, H.C., **Biological Wastewater Treatment**, Marcel Dekker: second edition, New York, 1999.

GRILLO, R.; ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. Engineered nanoparticles and organic matter: A review of the state-of-the-art. **Chemosphere**, v. 119, p. 608–619, 2015.

GUPTA, A.; SILVER, S. Molecular Genetics: Silver as a biocide: Will resistance become a problem? **Nature Biotechnology**, v. 16, n. 10, p. 888–888, 1998.

HARMSSEN, J. et al., Identification of organic compounds in leachate from a waste tip, **Journal of Water Research**, 17(6), 1983, 699-705, 1983.

HENDREN, C.O., BADIREDDY, A.R., CASMAN, E., WIESNER, M.R. Modeling nanomaterial fate in wastewater treatment: Monte Carlo simulation of silver nanoparticles (nano-Ag). **Sci. Total Environ.** v. 449, p.418–425, 2013.

HENNEBERT, Pierre et al. Experimental evidence of colloids and nanoparticles presence from 25 waste leachates. **Waste Management**, v. 33, p.1870–1881, 2013.

HOECKE, K.V. et al. Influence of alumina coating on characteristics and effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in algal growth inhibition assays at various pH and organic matter contents. **Environ. Int.** v.37, p. 1118–1125, 2011.

HUANG, L.-N. et al. Molecular phylogenetic diversity of bacteria associated with the leachate of a closed municipal solid waste landfill. **Microbiology Letters**. 297-303, 2004.

HUNTER-CEVERA, J.C. The value of microbial diversity. **Ecological and Industrial Microbiology**, v. 1, n. 3, p. 278-285, 1998.

INCE, B.K.; INCE, O.; OZ, N.A. Changes in acetoclastic methanogenic activity and microbial composition in an upflow anaerobic filter. **Water, Air, Soil Pollut** v. 144, p.301–315, 2003.

IPCC; Summary for Policymakers. Cambridge University Press: Cambridge, 2013

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

JABER, M. et al. Biofiltration of high concentration of H<sub>2</sub>S in waste air under extreme acidic conditions. **New Biotechnology**, v. 33, n. 1, p. 136–143, 25 jan. 2016.

JADHAV, U. et al. Acetic acid mediated leaching of metals from lead-free solders. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 4, n. 1, p. 42, 3 dez. 2017.

JUCÁ, J. F. T.; GOMES, L. P.; LANGE, L. C.; FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. **Processos e Monitoramento da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos**. In: CASTILHOS JUNIOR, A. B. (Coord.). Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Petrópolis - RJ: PROSAB, cap. 3, p.65–108. 2006

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.

KAEGI, R. et al. Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 9, p. 3902–3908, 2011.

KAVAZANJIAN, E., 2001. Mechanical properties of municipal solid waste. In: **Proceedings of the Sardinia, Eighth International Landfill Symposium**, vol. 3. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, p. 415-424, 2001.

KENNEDY, A. J. et al. Fractionating Nanosilver: Importance for Determining Toxicity to Aquatic Test Organisms. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 24, p. 9571–9577, 2010.

KIM, B. et al. Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 19, p. 7509–7514, 2010.

KIM, I., LEE, B.-T., KIM, H.-A., KIM, K.-W., KIM, S.D., HWANG, Y.-S., Citrate coated silver nanoparticles change heavy metal toxicities and bioaccumulation of *Daphnia magna*. **Chemosphere** 143, 99–105. 2016

KIM, J. S. et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 95–101, mar. 2007.

KIM, J.-N., CHOO, J.-S., WEE, Y.-J., YUN, J.-S., & RYU, H.-W. (2005). Culture Medium Optimization for Acetic Acid Production by a Persimmon Vinegar-Derived Bacterium. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 123(1-3), 2010

KIM, J.Y., LEE, C., CHO, M., YOON, J., 2008. Enhanced inactivation of *E. coli* and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation. **Water Res.** 42 (1–2), 356–362. 2008

KIM, Jun Sung et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine** v. 3 p. 95– 101, 2007.

KJELDSEN, P. BARLAZ BAM, ROOKER PA, BAUN A, ANNA L, CHRISTENSEN HT. 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, out. 2002.

KLAINÉ, S. J. et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 9, p. 1825–1851, set. 2008.

KLEIKEMPER, J.; POMBO, S.A.; SCROTH, M.H.; SIGLER, W.V.; PESARO, M.; ZEYER, J. Activity and diversity of methanogens in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v.71, n. 1, p. 149-158, 2005.

KOLESNICHENKO, A. V.; TIMOFEEV, M. A. e PROTOPOPOVA, M.V. Toxicity of Nanomaterials: 15 Years of Studies, **Ros. Nanotekhnol.**, v. 3, n° 34, p. 54–61, 2008.

KOMILIS, D. P.; HAM, R. K.; STEGMANN, R. The effect of landfill design and operation practices on waste degradation behavior: a review. **Waste Management & Research**, v. 17, n. 1, p. 20–26, fev. 1999.

KURNIAWAN, T.; SILLANPÄÄ, M.; SILLANPÄÄ, M.K. Nanoadsorbents for Remediation of Aquatic Environment: Local and Practical Solutions for Global Water Pollution Problems. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** v. 42, n.12, p. 1233-1295, 2012

KWON MJ, YUN ST, HAM B, LEE JH, OH JS, ET AL. Impacts of leachates from livestock carcass burial and manure heap sites on groundwater geochemistry and microbial community structure. **Plos one** 12(8), 2017.

LANDVA, A.O.; CLARK, J.I. Geotechnics of waste fill. In: LANDVA A, DAVID KNOWLES G, editors. Geotechnics of waste fills – theory and practice (ASTM STP 1070). Philadelphia: **American Society for Testing and Materials**; p. 86–103, 1990.

LEMA, J. M. et al. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes. **Water Science & Technology**, v. 24, n. 8, p. 79-86, 1991.

LEVARD, C. et al. Sulfidation Processes of PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution: Impact on Dissolution Rate. **Environ. Sci. Technol.** v.45, p. 5260–5266, 2011.

LI, A. et al. A pyrosequencing-based metagenomic study of methane-producing microbial community in solid-state biogas reactor. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 3, 15 jan. 2013.

LI, X., SCHIRMER, K., BERNARD, L., SIGG, L., PILLAI, S., BEHRA, R., 2015. Silver nanoparticle toxicity and association with the alga *Euglena gracilis*. **Environ. Sci.: Nano** 2 (6), 594–602. 2015

LIU, J., HURT, R.H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n.6, p.2169-2175, 2010.

LIU, J., PENNELL, K.G., HURT, R.H., 2011. Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n.17, p.7345-7353, 2011.

- LIU, T. et al. Identification of a Ruminococcaceae Species as the Methyl tert -Butyl Ether (MTBE) Degrading Bacterium in a Methanogenic Consortium. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 3, p. 1455–1464, 2 fev. 2016.
- LUO, J. et al. Effective anaerobic biodegradation of municipal solid waste fresh leachate using a novel pilot-scale reactor: Comparison under different seeding granular sludge. **Bioresource Technology**, Special Issue: CESE 2013 & Special Issue: ICABB 2013. v. 165, p. 152–157, 2014.
- LUO, Jinghuan et al., Anaerobic methanogenesis of fresh leachate from municipal solid waste: A brief review on current progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.49, p.21–28, 2015.
- LYNCH, C., WEISS, E. VALSAMI-JONES, A. 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.
- MACHADO, S. L. et al. Evaluation of the geotechnical properties of MSW in two Brazilian landfills. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2579–2591, 2010.
- MACHADO, S. L.; VILAR, O. M.; CARVALHO, M. F. Constitutive model for long term municipal solid waste mechanical behavior. **Computers and Geotechnics**, v. 35, n. 5, p. 775–790, 2008.
- MACHADO, S.L., CARVALHO, M.F., NASCIMENTO, J.C.F., DOURADO, K.A., **Aging effect on MSW mechanical behaviour**. Proc. of the ISSMGE'S Fifth ICEG Environmental Geotechnics, Cardiff, Wales, UK, 1439–1446, 2006.
- MACHADO, Sandro Lemos et al. Evaluation of the geotechnical properties of MSW in two Brazilian landfills. **Waste Management** v.30, p. 2579–2591, 2010.
- MACKEVICA, A. et al. Chronic toxicity of silver nanoparticles to *Daphnia magna* under different feeding conditions. **Aquatic Toxicology**, v. 161, p. 10–16, 1 abr. 2015.
- MAIA, Iracema. **Avaliação de lagoas anaeróbias em escala real no tratamento de lixiviados: estudo de caso**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Sana Catarina. 276p. 2015
- MALVERN. Zeta size nanoseries: **User manual MAN0317**. Malvern Instruments Ltd, 2004.
- MARCOUX, M.A. et al. Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. **Waste Management**, v.33, p.2147–2156, 2013.

MARSALEK J, Rochfort Q, Brownlee B, Mayer T, Servos M. An exploratory study of urban runoff toxicity. **Water Sci Technol**, 39(12):33–9, 1999

MARSH, T.L.; SAXMAN, P.; COLE, J.; TIEDJE, J. Terminal restriction fragment length polymorphism analysis program, a web-based research tool for microbial community analysis. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 66, p. 3616-3620, 2000.

MATIAS, M. S. et al. Synthetic wastewaters treatment by electrocoagulation to remove silver nanoparticles produced by different routes. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 147–157, 15 ago. 2015.

MATZKE, M., JURKSCHAT, K., BACKHAUS, T., Toxicity of differently sized and coated silver nanoparticles to the bacterium *Pseudomonas putida*: risks for the aquatic environment? **Ecotoxicology** 23 (5), 818–829. 2014.

Mc BEAN, W. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid Waste Landfill Engineering and Design**. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 521 p. 1995.

MENDES, Adriano Aguiar et al . Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 296-305, 2005

METCALF & EDDY, INC.; TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

MILARÉ, E. **Direito do Ambiente: doutrina, jurisprudência, glossário**. 4ª. ed. rev., atual. e ampl. – São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, p. 282-83, 2005.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). **Status atual das atividades de projeto de MDL no Brasil e no mundo**. Disponível em:  
<[www.mct.gov.br/index.php/content/view/30317.html](http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/30317.html)> Acessado em agosto 2017.

MITRANO et al. Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products **Environment International**, 77, p.132–147, 2015.

MONTAÑO, M. et al. Integração de critérios técnicos, ambientais e sociais em estudos de alternativas locais para implantação de aterro sanitário. **Eng. Sanitária e Ambiental**, v. 17, p. 61–70, 2012.

MONTEGGIA, L. **Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro ‘Atividade Metanogênica Específica**. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, ABES, Foz do Iguaçu, 1997.

MONTEIRO, J. H. P. et. al. **Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos**. Coordenação técnica Victor Zular Zveibil. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MONTEIRO, Veruschka Escarião Dessoles et al. Behavior study of MSW in an experimental cell and its correlations with microbiological, physical and chemical aspects. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** v. 11, n. 3, p. 223–230, set. 2006.

MOORE, M. N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? **Environment International**, v. 32, n. 8, p. 967–976, 1 dez. 2006.

MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. Dissertação (Mestrado), EE/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil. 2007

MUELLER, N. C.; NOWACK, B. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 12, p. 4447–4453, jun. 2008.

MUENMEE, S.; CHIEMCHAI SRI, W.; CHIEMCHAI SRI, C. Microbial consortium involving biological methane oxidation in relation to the biodegradation of waste plastics in a solid waste disposal open dump site. **International Biodeterioration & Biodegradation** v.102 p. 172-181, 2015.

MUNUSAMY et al. Comparison of 20 nm silver nanoparticles synthesized with and without a gold core: Structure, dissolution in cell culture media, and biological impact on macrophages. **Biointerphases**. V. 10, 2015.

MUSEE, N. Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm. **Environment International**, v. 37, n. 1, p. 112–128, jan. 2011.

MUYLAERT, M. S. (coord.) AMBRAM, R.; CAMPOS, C. P.; MONTEZ, E. M.; OLIVEIRA, L.B **Consumo de Energia e Aquecimento do Planeta - Análise do mecanismo de Desenvolvimento Limpo - MDL - do Protocolo de Quioto - Estudo de Caso**. 247 p. Rio de Janeiro: Ed. COPPE, 2000.

MUYZER, G.; WAAL, E.C.; UITTERLINDEN, A.G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction - amplified genes coding for 16S rRNA. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 03, p. 695 – 700, 1993.

NAVARRO, E., BAUN, A., BEHRA, R., HARTMANN, N.B., FILSER, J., MIAO, A.-J. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. **Ecotoxicology** 17 (5), 372–386. 2008

NETO, J. DE M. V. et al. Estudo do comportamento de metais em um lisímetro de resíduos sólidos urbanos. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 31, dez. 2014.

NOVAES, R.F.V. Microbiology of anaerobic digestion. **Water Science and Technology**, v.18, n. 12, p. 1-14, 1986.

NOWACK, B., BUCHELI, T.D., Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. **Environ. Pollut.** V. 150, p.5–22, 2007.

NYBERG, L., TURCO, R.F., NIES, L. Assessing the impact of nanomaterials on anaerobic microbial communities. **Environmental Science and Technology**. v. 42, n.6, p.1938-1943, 2008.

OBERDÖRSTER, E. Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C60) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 10, p. 1058–1062, jul. 2004.

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

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, mar. 2007.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PAVLOSTATHIS, S.G., GIRALDO-GOMEZ, E., Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 21, p.411–490, 1991

PECORA, V., **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso** (Dissertação) Mestrado em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 2006.

PELCZAR JUNIOR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, v. 1. 1997

PELKEY, S.A., VALSANGKAR, A.J., LANDVA, A. Shear displacement dependent strength of municipal solid waste and its major constituents. **Geotechnical Testing Journal** v.24, n.4, p.381–390, 2001.

PELLERIN, R.A.; WALKER, L.P.; HEISLER, M. G. ; FARMER, G.S. Operation and performance of Biogas-Fueled Cogeneration Systems. **Energy in Agriculture**, 6:295-310. 1988

PERDRIAL, N.; ELSASS, F., LIEWIG, N. New technique for in situ sampling of particulate matter and colloids in soil and atmospheric fallout. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 317 p.742–746, 2008.

PHILIPS PA, Freestone NP, Hall RS. Dealing with leachate. **Chem in Britain** 30, p. 828-830, 1994.

PICANÇO, A. P. (2004). **Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos**. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PINTO, D.M.C.R. **Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 175 p., 2000.

POHLAND, F.G., HARPER, S. R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. U.S. **Environmental Protection Agency**, Cincinnati, OH, U.S.A. 1986.

POYNTON, H.C., LAZORCHAK, J.M., IMPELLITTERI, C.A., BLALOCK, B.J., ROGERS, K., ALLEN, H.J., LOGUINOV, A., HECKMAN, J.L., GOVINDASMAWY, S., Toxicogenomic responses of nanotoxicity in *Daphnia magna* exposed to silver nitrate and coated silver nanoparticles. **Environ. Sci. Technol.** 46, 6288–6296, 2012.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, dez. 2004.

RAFIZUL, I. M. Characterization and tropical seasonal variation of leachate: Results from landfill lysimeter studied. **Waste Management**, v. 32, n. 11, p. 2080–2095, 1 nov. 2012.

RAFIZUL, I. M.; HOWLADER, M.K.; ALAMGIR, M., Construction and evaluation of simulated pilot scale landfill lysimeter in Bangladesh. **Waste Management**, Special Thematic Issue: Waste Management in Developing Countries. v. 32, n. 11, p. 2068–2079, 2012.

RAI ET AL Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, p.76–83, 2009.

REDDY, K. R. et al. Geotechnical properties of municipal solid waste at different phases of biodegradation. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2275–2286, nov. 2011.

REDDY, K.R., HETTIARACHCHI, H., GANGATHULASI, J., PARAKALLA, N., BOGNER, J., LAGIER, T. Compressibility and shear strength of municipal solid waste under

short-term leachate recirculation operations. **Waste Management and Research** v. 27, n. 6, p. 578–587, 2009.

REICHERT, G. A. **(Manual) Projeto, Operação e Monitoramento de Aterros Sanitários**, 109 p. 2007

REINHART, D. R.; TOWNSEND, T. G.; DUBEY, B.; KIM, H.; BONILLA, V. P.; XU, QIYONG. **Design and Operational Issues Related to Co-Disposal of Sludges and Biosolids in Class-I Landfills – Phase III**. Gainesville, University of Florida. 2007.

REJESKI, D., LEKAS, D., Nanotechnology field observations: scouting the new industrial west. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p.1014–1017, 2008.

RENOU, S. et al., Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, n.3, p. 468-493, 2008.

RESTREPO, José Julio Barrios. **Determinação da taxa de transferência de elementos-traço de resíduos sólidos urbanos para lixiviado**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 221p. 2013.

RETKHIMAN-SCHABES, P.S. et al., Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. **Opt. Mater.**v.29, p.95–99, 2006.

RIZZO, A.; BOANO, F.; RIDOLFI, L. Decreasing of methanogenic activity in paddy fields via lowering ponding water temperature: A modeling investigation. **Soil Biology & Biochemistry**. v.75, p. 211-222, 2014.

ROGERS, J. V et al. A Preliminary Assessment of Silver Nanoparticle Inhibition of Monkeypox Virus Plaque Formation. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 4, p. 129–133, abr. 2008.

RÖMER, I. et al. The critical importance of defined media conditions in *Daphnia magna* nanotoxicity studies. **Toxicology Letters**, v. 223, n. 1, p. 103–108, out. 2013.

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

SAISON, C. et al. Effect of core–shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*. **Aquatic Toxicology**, v. 96, n. 2, p. 109–114, jan. 2010.

SAMSUNG. Nossos produtos. Disponível em: (Samsung website) <http://www.samsung.com/br/consumer/home-appliances>. Acesso em outubro de 2015.

SANTOS, Renato Batista. **Simulação Computacional de Nanopartículas de Carbono Imersas em Solução Aquosa**. Dissertação (Mestre em Física). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 91p., 2010.

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 61, n. 2, p. 262-280, 1997.

SCHMIDT, J.E.; AHRING, B.K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 49, p.229-246, 1996.

SEATON, A. et al. Particulate air pollution and acute health effects. **The Lancet**, v. 345, n. 8943, p. 176–178, jan. 1995.

SEATON, A.; DONALDSON, K.; Nanoscience, nanotoxicology, and the need to think small. **The Lancet**. v.18, p.923, 2005.

SHRIVASTAVA, S. et al. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 22, p. 225103, jun. 2007.

SILVA, Alessandra dos Santos. **Avaliação da Toxicidade dos Resíduos Sólidos Urbanos da Cidade de Campina Grande-PB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, PB. 139 p. 2012.

SILVEIRA, I.C.T.; MONTEGGIA, L.O. Caracterização da biomassa metanogênica presente em reatores alimentados por efluentes de baixa carga orgânica através de teste de atividade. In: **Oficina E Seminário Latino-Americano de Digestão Anaeróbia**, 6. 2000, Recife. Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, v. 1, p. 162-66, 2000.

SINTUBIN, L. et al. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.91, n.1, p.153-162, 2011.

SOLERA, R.; ROMERO, L.I.; SALES, D. Determination of the microbial population in a thermophilic anaerobic reactor: comparative analysis by different counting methods. **Anaerobe**, v. 7, p. 79-86, 2001.

SONG, Lyian et al.; Composition of bacterial and archaeal communities during landfill refuse decomposition processes. **Microbiological Research**, v. 181, p.105–111, 2015.

SORENSEN, A.H.; AHRING, B.K. Measurements of the specific methanogenic activity of anaerobic digester biomass. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 40, p. 427-437, 1993.

SOUTO, T. F.; AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. **Biodegradation**, v. 21, n. 3, p. 411-424, 2010

SPEECE, R.E **Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters**. Tennessee: Vanderbilt University, 394 p, 1996.

STAMPS, B. W. et al. Municipal Solid Waste Landfills Harbor Distinct Microbiomes. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 534, 20 abr. 2016.

STAMS, A.J.M. **Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments**. *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 66, p. 271-294, 1994.

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

STEIL, Lara. **Avaliação da Atividade Microbiana Anaeróbia Metanogênica na Lagoa de Estabilização Anaeróbia da Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários do Município de Cajati, Vale do Ribeira de Iguape, Estado de São Paulo**. (Tese de Doutorado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. 291p. 2007

STEIL, Lara. **Avaliação do uso de inóculos na biodigestão anaeróbia de resíduos de aves de postura, frangos de corte e suínos**. Dissertação de Mestrado em Biotecnologia. Instituto de Química do Campus de Araraquara – UNESP. 127p. 2001

TAO, Y. et al. *Pseudomonas chengduensis* sp. nov., isolated from landfill leachate. **International journal of systematic and evolutionary microbiology**, v. 64, n. Pt 1, p. 95–100, 1 jan. 2014.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F.L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4th edition. McGraw- Hill Companies: New York, 2003.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISWN, H., VIGIL, S. **Handbook of Integrated Solid Waste Management**. 1993.

The Royal Society & The Royal Academy of Engineering. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. July 2004. Disponível em: <http://www.raeng.org.uk/publications/reports/nanoscience-and-nanotechnologies-opportunities>, Acesso em out. 2015.

TRÄNKLER, J. et al. Influence of tropical seasonal variations on landfill leachate characteristics—Results from lysimeter studies. **Waste Management**, v. 25, n. 10, p. 1013–1020, 1 jan. 2005.

VALENCIA, R., ZON, W.V.D., WOELDERS, H., LUBBERDING, H.J., GIJZEN, H.J., 2011. Anammox: an option for ammonium removal in bioreactor landfills. **Waste Manage.** 31, 2287–2293. 2011.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente.** Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1994

VAZOLLER, R. F. **Avaliação do ecossistema microbiano de um biodigestor anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo, operado com vinhaça sob condições termofílicas.** 1995. 259f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, área de concentração: Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

VAZQUEZ-MUÑOZ, R. et al. Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter? **Toxicology Letters**, v. 276, p. 11–20, 5 jul. 2017.

VELZEBOER, Ilona et al. Nanomaterials in the environment aquatic ecotoxicity tests of some nanomaterials. **Environmental Toxicology and Chemistry** v. 27, n. 9, p. 1942–1947. 2008.

VERMA, V. et al. Degradative potential of *Stenotrophomonas* strain HPC383 having genes homologous to dmp operon. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3227–3233, 1 fev. 2011.

VILAR, O., CARVALHO, M., Mechanical properties of municipal solid waste. **ASTM Journal of Testing and Evaluation**, v. 32, n.6, p.1–12, 2004.

WANG, X. et al. Microbial community structure and diversity in a municipal solid waste landfill. **Waste Management**, v. 66, p. 79–87, 1 ago. 2017.

WELANDER, U. **Characterisation and treatment of municipal landfill leachates**, Thesis at Department of Biotechnology, Lund University, 1998.

WELLINGER A.; LINBERG A. Biogas upgrading and utilization – **IEA Bioenergy Task 24.** Paris, France: International Energy Association; 2000.

WIDDEL, F. Microbiology and ecology of sulfate and sulfur-reducing bacteria. In: ZEHNDER, A. J. B. **Biology of anaerobic microorganisms.** New York: John Wiley & Sons, p. 469-586, 1998.

WIJNHOFEN, S.W.P. et al. Nano-silver e a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment. **Nanotoxicology** v.3, n.2, p.109-138, 2009.

- XU, Q. et al. A comparative study of leachate quality and biogas generation in simulated anaerobic and hybrid bioreactors. **Waste Management**, v. 41, p. 94–100, 1 jul. 2015.
- XU, S. et al. Structure and diversity of bacterial communities in two large sanitary landfills in China as revealed by high-throughput sequencing (MiSeq). **Waste Management**, v. 63, p. 41–48, 1 maio 2017.
- YADAV, S. et al. Accumulation of Lactic Acid during Biodigestion of Municipal Solid Waste Leachate and Identification of Indigenous Lactic Acid Bacteria in Leachate. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 18, n. 4, p. 04014021, out. 2014.
- YANG, S. H. et al. Comparison of bacterial communities in leachate from decomposing bovine carcasses. **Asian-Australasian journal of animal sciences**, v. 30, n. 11, p. 1660–1666, nov. 2017.
- YANG, Y. et al. Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. **Water Research**, v. 46, n. 4, p. 1176–1184, 15 mar. 2012a.
- YANG, Y. et al. Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste. **Waste Management**, v. 32, n. 5, p. 816–825, 1 maio 2012b.
- YANG, Y. et al. A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population dynamics. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3422–3430, jun. 2013.
- YANG, Y.; GUO, J.; HU, Z. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion. **Water Research**, v. 47, n. 17, p. 6790–6800, 2013b.
- YI CUI, Q. W. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. **Science** (New York, N.Y.), v. 293, n. 5533, p. 1289–92, 2001.
- YUSMARTINI, E.S.; SETIABUDIDAYA, D.; RIDWAN.; MARSI.; FAIZAL. Characteristics of Leachate at Sukawinatan Landfill, Palembang, Indonesia. **Journal of Physics**. Conference Series. Siec. Technology. 2013.
- ZAINUN, M. Y.; SIMARANI, K. Metagenomics profiling for assessing microbial diversity in both active and closed landfills. **Science of The Total Environment**, v. 616–617, p. 269–278, 1 mar. 2018.
- ZAPPALORTO, M. et al., Mechanical behaviour of epoxy/silica nanocomposites: Experiments and modeling. **Composites: Part A**. v. 72, p.58-64, 2015.
- ZEHNDER, A. J. B. **Biology of anaerobic microorganisms**. New York: John Wiley & Sons, p. 469-586, 1998.

ZEKKOS, D.P., **Evaluation of Static and Dynamic Properties of Municipal Solid Waste**. PhD Dissertation, Department of Civil and Environmental Engineering, Univ. of California, Berkeley, California, USA, 2005.

ZENG, J. et al. Effects of silver nanoparticles with different dosing regimens and exposure media on artificial ecosystem. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 181–192, 2019.

ZHANG, D. et al. Microbes in biological processes for municipal landfill leachate treatment: Community, function and interaction. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 113, p. 88–96, 1 set. 2016.

ZHANG, Y.; CHEN, Y.; WESTERHOFF, P.; CRITTENDEN, J. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. **Water Res.**43 (17), 4249–4257, 2009.

ZHAO, C., WANG, W. Comparison of acute and chronic toxicity of silver nanoparticles and silver nitrate to *Daphnia magna*. **Environ. Toxicol. Chem.** 30, 885–892. 2011.

ZHAO, X. et al. Characterization of microalgae-bacteria consortium cultured in landfill leachate for carbon fixation and lipid production. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 322–328, 1 mar. 2014.

**APÊNDICE A – Quadros de estatística descritiva dos parâmetros avaliados para os quatro reatores piloto.**

<b>RPI</b>	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão
DQO	108307,1	116030,5	34617,00	168059,0	49350,7	11632,07
COT	10849,5	11627,5	3382,00	17836,7	5072,9	1195,70
Ph	5,4	5,5	5,06	5,6	0,2	0,04
Alcalinidade	7171,2	7618,3	3930,00	10700,0	2335,9	550,59
Ácidos Voláteis	5920,8	5580,0	2130,60	8650,2	1980,4	460,76
CH <sub>4</sub>	0,6	0,5	0,10	1,4	0,5	0,11
CO <sub>2</sub>	21,8	16,1	7,50	55,9	13,5	3,18
O <sub>2</sub>	4,8	4,6	1,30	13,3	3,0	0,70
H <sub>2</sub> S	19,4	0,0	0,00	151,5	41,8	9,84
mST	1,1	1,0	0,64	2,5	0,5	0,12
mSTF	0,5	0,4	0,13	0,9	0,2	0,06
mSTV	0,8	0,7	0,45	1,7	0,3	0,07
Cloreto	986,3	782,3	95,02	2464,7	808,9	190,66
Nitrito	10,2	0,0	0,00	65,3	17,1	4,04
Nitrato	444,3	259,7	28,90	1625,6	444,0	104,66
Sulfato	151,3	34,6	0,00	1019,7	255,3	60,18
Fosfato	41,7	24,2	0,00	321,0	73,1	17,24
Acetato	7632,8	7893,3	2417,50	16454,2	3341,3	787,56
NTK	705,4	809,0	184,72	991,6	258,2	60,86
Amônia	1704,3	538,7	263,35	6721,6	2152,0	507,23
Isobutírico	64822,8	22980,1	395,88	235107,5	79827,0	24068,75
Butírico	7193,9	3152,1	1043,91	38756,4	10806,6	3258,32
Isovalérico	11035,1	4019,5	85,80	49737,8	16308,7	4917,26
Valérico	106705,8	21067,2	657,15	363699,7	155489,4	46881,82
Ag	0,1	0,0	0,00	0,2	0,1	0,01
Cu	0,1	0,1	0,01	0,3	0,1	0,02
Cr	1,5	1,1	0,04	6,6	1,7	0,40
Pb	0,8	0,7	0,14	2,8	0,7	0,16
Fe	2,0	2,0	0,36	4,6	1,3	0,30
Cd	0,1	0,1	0,04	0,3	0,1	0,01
Ni	0,9	0,7	0,05	3,6	0,8	0,19

<b>RP2</b>	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão
DQO	123007,6	135839,8	56285,00	214752,0	51687,0	12182,74
COT	11088,7	10619,8	5140,00	17993,0	4128,8	973,18
Ph	5,1	5,2	4,00	5,3	0,4	0,09
Alcalinidade	6429,2	6708,3	470,00	10000,0	2284,0	538,35
Ácidos Voláteis	664,2	618,6	416,00	1118,4	216,5	51,02
CH <sub>4</sub>	0,8	0,8	0,10	2,1	0,5	0,11
CO <sub>2</sub>	23,0	16,1	0,10	79,6	22,3	5,26
O <sub>2</sub>	5,6	3,8	0,19	20,8	6,2	1,47
H <sub>2</sub> S	22,4	0,0	0,00	170,0	45,9	10,81
mST	1,3	1,0	0,59	3,0	0,7	0,17
mSTF	0,6	0,5	0,21	1,8	0,4	0,09
mSTV	0,8	0,7	0,43	1,9	0,4	0,09
Cloreto	878,8	618,5	89,17	2701,4	653,9	154,12
Nitrito	22,7	6,0	0,00	260,5	61,5	14,50
Nitrato	633,5	536,2	0,00	1736,8	583,0	137,42
Sulfato	125,2	69,3	14,17	489,3	152,2	35,87
Fosfato	169,7	46,3	4,12	1461,2	344,3	81,15
Acetato	6695,7	5665,2	3052,62	25220,0	5101,4	1202,41
NTK	769,6	851,5	204,97	1191,5	315,3	74,31
Amônia	1741,3	516,2	299,17	6194,5	2022,8	476,78
Isobutírico	73494,6	56505,6	275,58	307922,9	91577,6	27611,69
Butírico	16101,1	6214,8	440,11	124855,1	36215,1	10919,26
Isovalérico	15716,1	8142,2	138,49	92979,7	27059,8	8158,84
Valérico	130045,7	37895,1	651,04	519377,1	159672,7	48143,13
Ag	0,1	0,1	0,00	0,2	0,1	0,01
Cu	0,1	0,0	0,01	0,5	0,1	0,03
Cr	1,3	1,0	0,02	6,0	1,4	0,33
Pb	0,9	0,8	0,21	2,6	0,6	0,15
Fe	2,3	2,1	0,93	4,4	1,1	0,25
Cd	0,1	0,1	0,01	0,8	0,2	0,04
Ni	0,9	0,9	0,07	2,7	0,7	0,15

<b>RP3</b>	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão
DQO	122759,0	144637,5	41439,00	194414,7	56352,8	13282,47
COT	12711,3	13874,5	5748,00	20107,0	4891,9	1153,03
Ph	5,2	5,4	4,00	5,6	0,5	0,11
Alcalinidade	6575,1	7376,7	0,00	11900,0	3496,3	824,09
Ácidos Voláteis	634,2	629,2	302,40	949,2	206,8	48,75
CH4	0,7	0,7	0,00	1,4	0,4	0,10
CO2	18,4	9,9	6,27	63,6	18,9	4,47
O2	9,5	9,8	3,93	13,1	3,2	0,75
H2S	8,7	0,0	0,00	82,0	22,5	5,30
mST	0,9	0,9	0,58	1,3	0,2	0,04
mSTF	0,4	0,3	0,14	0,7	0,1	0,03
mSTV	0,6	0,6	0,32	0,9	0,2	0,04
Cloreto	1315,2	1542,9	387,32	2059,0	536,2	126,39
Nitrito	57,3	47,6	21,74	185,3	34,8	8,19
Nitrato	1167,7	1115,0	267,75	1859,7	415,3	97,88
Sulfato	63,4	30,3	12,52	379,5	98,4	23,19
Fosfato	158,2	62,7	28,57	627,9	189,9	44,76
Acetato	7905,7	7997,7	4481,20	15312,0	2917,7	687,71
NTK	88,9	89,7	30,73	136,8	34,6	8,15
Amônia	1911,6	730,6	197,80	6879,9	2319,3	546,65
Isobutírico	42386,8	32754,8	282,61	158633,3	51086,3	15403,11
Butírico	7708,5	5627,8	2782,35	19279,6	5285,9	1593,76
Isovalérico	11429,4	5066,3	419,01	63944,6	17998,4	5426,71
Valérico	116210,5	98031,5	4814,91	351271,5	111873,8	33731,23
Ag	0,1	0,0	0,01	0,4	0,1	0,02
Cu	0,1	0,0	0,01	0,4	0,1	0,02
Cr	1,4	1,0	0,03	6,3	1,6	0,37
Pb	0,9	0,6	0,10	2,7	0,7	0,17
Fe	1,3	1,1	0,37	4,9	1,0	0,24
Cd	0,1	0,1	0,03	0,8	0,2	0,05
Ni	0,9	0,7	0,05	2,3	0,7	0,17

<b>RP4</b>	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	Erro Padrão
DQO	193573,7	186467,1	48021,00	440439,6	120888,1	28493,59
COT	18132,7	18991,4	6033,00	35284,0	8629,4	2033,96
Ph	5,2	5,4	4,00	5,5	0,4	0,10
Alcalinidade	8071,6	8695,0	0,00	14910,0	4451,2	1049,16
Ácidos Voláteis	652,2	581,7	405,60	991,2	212,8	50,16
CH <sub>4</sub>	2,4	1,4	0,40	9,5	2,4	0,58
CO <sub>2</sub>	33,2	25,5	19,00	73,7	16,9	3,99
O <sub>2</sub>	5,4	3,4	1,52	16,8	4,6	1,08
H <sub>2</sub> S	46,4	16,0	0,00	151,0	56,2	13,24
mST	1,4	1,5	0,61	2,2	0,4	0,09
mSTF	0,6	0,5	0,14	1,7	0,4	0,09
mSTV	1,1	1,0	0,72	2,2	0,3	0,08
Cloreto	1101,4	1106,1	88,99	2239,9	724,8	170,83
Nitrito	79,3	0,0	0,00	823,2	204,7	48,26
Nitrato	918,9	779,2	178,74	3880,2	880,4	207,51
Sulfato	133,7	76,2	0,00	436,1	137,7	32,45
Fosfato	74,6	8,6	0,00	708,2	171,7	40,47
Acetato	7399,3	7107,3	2119,21	17460,0	4092,3	964,57
NTK	1170,6	1200,2	303,06	2258,2	546,8	128,89
Amônia	1840,1	615,6	211,56	6879,3	2242,8	528,64
Isobutírico	107583,0	32537,3	438,52	503364,9	159279,8	50368,68
Butírico	21464,3	5192,3	1430,44	111055,9	36554,3	11559,48
Isovalérico	13608,9	9006,9	595,47	44674,9	14959,2	4730,51
Valérico	62046,8	43465,9	2029,45	209388,0	69543,3	21991,51
Ag	0,1	0,1	0,02	0,3	0,1	0,02
Cu	0,1	0,1	0,00	0,7	0,2	0,04
Cr	1,1	0,8	0,02	6,8	1,6	0,38
Pb	0,9	0,7	0,10	2,3	0,7	0,16
Fe	2,2	2,4	0,29	3,8	1,1	0,26
Cd	0,1	0,1	0,01	0,2	0,0	0,01
Ni	0,7	0,7	0,21	1,5	0,3	0,07

**APÊNDICE B** – Tabelas de correlações paramétricas (em azul) e não paramétricas (em amarelo) para todos os reatores pilotos

RP 1 - BRANCO	DQO	COT	pH	Alcali- nidade	Ac. Voláteis	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NTK	NH <sub>3</sub>
<b>DQO</b>	1,00	0,80	-0,01	0,25	0,45	-0,49	0,70	0,73	0,51	0,41	0,45	0,59	0,76	0,18	0,48
<b>COT</b>	0,68	1,00	-0,16	0,24	0,46	-0,59	0,63	0,63	0,44	0,35	0,43	0,51	0,65	0,24	0,54
<b>pH</b>	-0,54	-0,75	1,00	0,42	0,10	0,01	-0,32	0,03	-0,20	-0,21	0,23	0,11	0,01	0,13	0,01
<b>Alcalinidade</b>	-0,79	-0,76	0,91	1,00	0,44	-0,26	-0,10	0,27	0,20	0,06	0,66	0,38	0,28	0,50	0,18
<b>Ac. Voláteis</b>	0,18	0,03	0,26	0,11	1,00	-0,39	0,23	0,52	0,36	0,07	0,67	0,41	0,32	0,20	0,32
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,13	-0,38	0,17	0,11	-0,42	1,00	-0,21	-0,39	-0,12	0,07	-0,40	-0,40	-0,31	-0,44	-0,76
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,64	0,65	-0,88	-0,90	-0,37	0,03	1,00	0,48	0,51	0,42	0,08	0,34	0,55	-0,04	0,23
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,69	0,37	-0,23	-0,49	0,07	0,31	0,35	1,00	0,31	0,37	0,59	0,42	0,73	0,14	0,23
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,26	0,23	-0,47	-0,39	0,05	-0,01	0,20	-0,20	1,00	0,62	0,45	0,61	0,41	0,05	0,08
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,46	0,20	-0,33	-0,37	-0,52	0,65	0,37	0,23	0,54	1,00	0,22	0,34	0,46	-0,15	-0,06
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	-0,47	-0,54	0,45	0,52	0,29	0,05	-0,45	-0,37	0,14	-0,19	1,00	0,61	0,47	0,34	0,23
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,42	-0,10	0,26	0,03	-0,06	0,61	-0,09	0,22	0,25	0,71	-0,02	1,00	0,48	0,28	0,36
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,53	0,14	-0,02	-0,26	-0,42	0,63	0,23	0,57	0,01	0,76	-0,45	0,78	1,00	0,02	0,27
<b>NTK</b>	-0,46	0,02	0,16	0,44	0,04	-0,21	-0,24	-0,46	-0,28	-0,39	0,26	-0,41	-0,56	1,00	0,23
<b>NH<sub>3</sub></b>	0,48	0,81	-0,63	-0,64	0,18	-0,69	0,50	-0,04	0,34	-0,04	-0,43	-0,16	-0,13	-0,01	1,00

RP 2	DQO	COT	pH	Alcalini- dade	Ac. Voláteis	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NTK	NH <sub>3</sub>
<b>DQO</b>	1,00	0,80	-0,34	-0,13	0,42	-0,35	0,64	0,71	0,61	0,83	0,04	0,80	0,75	0,50	0,29
<b>COT</b>	0,58	1,00	-0,17	-0,07	0,52	-0,44	0,59	0,56	0,59	0,74	-0,03	0,63	0,71	0,49	0,33
<b>pH</b>	-0,75	-0,02	1,00	0,24	-0,12	0,00	-0,42	-0,31	-0,21	-0,31	0,19	-0,40	-0,38	-0,16	-0,18
<b>Alcalinidade</b>	-0,89	-0,45	0,84	1,00	0,05	-0,24	-0,44	-0,30	-0,09	-0,15	-0,06	-0,10	-0,20	0,20	0,04
<b>Ac. Voláteis</b>	-0,07	0,28	0,20	0,04	1,00	-0,36	0,21	0,31	0,38	0,49	-0,28	0,41	0,43	0,48	0,24
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,21	-0,31	-0,24	-0,19	-0,14	1,00	-0,13	-0,05	-0,20	-0,29	0,17	-0,21	-0,29	-0,38	-0,18
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,63	0,63	-0,30	-0,59	-0,29	-0,14	1,00	0,63	0,46	0,52	0,14	0,55	0,57	0,21	0,36
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,91	0,47	-0,75	-0,84	-0,32	0,22	0,54	1,00	0,47	0,56	0,01	0,67	0,62	0,29	0,24
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,70	-0,03	-0,98	-0,79	-0,16	0,30	0,16	0,74	1,00	0,72	0,18	0,59	0,53	0,31	0,35
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,84	0,60	-0,63	-0,86	0,32	0,27	0,35	0,74	0,62	1,00	0,09	0,71	0,66	0,57	0,32
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,24	-0,31	-0,68	-0,38	-0,42	0,16	-0,02	0,50	0,74	0,15	1,00	0,08	-0,13	-0,17	-0,14
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,76	0,04	-0,92	-0,75	-0,19	0,28	0,20	0,81	0,93	0,63	0,71	1,00	0,63	0,41	0,28
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,82	0,16	-0,90	-0,84	-0,12	0,30	0,24	0,85	0,93	0,72	0,63	0,94	1,00	0,33	0,20
<b>NTK</b>	-0,54	0,03	0,67	0,47	0,34	-0,04	-0,28	-0,63	-0,71	-0,20	-0,71	-0,74	-0,75	1,00	0,37
<b>NH<sub>3</sub></b>	0,32	0,56	0,04	-0,25	0,31	-0,02	0,59	0,09	-0,17	0,38	-0,45	-0,12	-0,18	0,31	1,00

RP 3	DQO	COT	pH	Alcalini- dade	Ac. Voláteis	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NTK	NH <sub>3</sub>
DQO	1,00	0,79	0,11	0,18	0,58	-0,64	0,16	0,66	-0,41	0,22	0,46	0,52	0,56	0,20	0,58
COT	0,71	1,00	0,14	0,23	0,58	-0,72	0,14	0,66	-0,33	0,29	0,39	0,44	0,50	0,28	0,47
pH	0,48	0,45	1,00	0,65	0,05	-0,34	-0,60	-0,10	0,06	0,24	-0,18	-0,28	-0,24	0,16	0,21
Alcalinidade	0,32	0,32	0,96	1,00	0,15	-0,48	-0,57	0,05	0,10	0,39	-0,15	-0,10	-0,16	0,35	0,34
Ac. Voláteis	0,52	0,45	0,32	0,08	1,00	-0,52	0,10	0,53	-0,20	0,22	0,23	0,28	0,37	0,23	0,39
CH <sub>4</sub>	-0,68	-0,72	-0,77	-0,67	-0,53	1,00	0,23	-0,51	0,21	-0,39	-0,15	-0,25	-0,31	-0,31	-0,61
H <sub>2</sub> S	-0,18	-0,22	-0,73	-0,72	-0,18	0,75	1,00	0,43	-0,31	-0,12	0,60	0,62	0,57	-0,08	-0,02
Cl <sup>-</sup>	-0,31	0,04	-0,73	-0,71	-0,02	0,37	0,57	1,00	-0,23	0,37	0,59	0,67	0,74	0,23	0,34
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,00	0,32	0,16	0,20	-0,05	-0,30	-0,23	0,14	1,00	0,24	-0,48	-0,37	-0,44	-0,19	-0,33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,44	0,06	0,23	0,36	-0,26	-0,07	-0,42	0,03	0,42	1,00	0,10	0,18	0,19	0,20	0,16
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,56	-0,35	-0,84	-0,76	-0,29	0,69	0,77	0,84	-0,06	-0,16	1,00	0,79	0,78	0,19	0,22
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,37	-0,37	-0,98	-0,95	-0,26	0,75	0,83	0,75	-0,13	-0,35	0,88	1,00	0,86	0,16	0,37
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,56	-0,42	-0,96	-0,91	-0,29	0,68	0,59	0,83	-0,06	-0,08	0,86	0,92	1,00	0,12	0,39
NTK	0,16	0,10	0,45	0,46	0,10	-0,10	0,07	-0,20	-0,16	-0,04	-0,09	-0,34	-0,45	1,00	0,09
NH <sub>3</sub>	0,77	0,44	0,04	-0,12	0,39	-0,39	-0,06	-0,18	0,02	-0,45	-0,42	-0,01	-0,15	-0,39	1,00

RP 4	DQO	COT	pH	Alcalini- dade	Ac. Voláteis	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NTK	NH <sub>3</sub>
<b>DQO</b>	1,00	0,88	-0,60	-0,15	0,25	-0,60	0,72	0,62	0,60	0,71	0,73	0,58	0,55	0,69	0,58
<b>COT</b>	0,94	1,00	-0,61	-0,14	0,32	-0,51	0,72	0,56	0,55	0,67	0,71	0,50	0,62	0,67	0,46
<b>pH</b>	-0,86	-0,76	1,00	0,47	-0,14	0,29	-0,62	-0,31	-0,65	-0,48	-0,53	-0,48	-0,46	-0,35	-0,34
<b>Alcalinidade</b>	-0,90	-0,82	0,95	1,00	0,18	-0,22	-0,10	0,23	-0,53	0,06	-0,08	-0,38	-0,08	0,03	0,06
<b>Ac. Voláteis</b>	-0,59	-0,44	0,53	0,37	1,00	-0,38	0,39	0,50	0,15	0,39	0,42	-0,05	0,14	0,28	0,39
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,24	0,21	-0,07	-0,04	-0,29	1,00	-0,66	-0,72	-0,28	-0,66	-0,49	-0,33	-0,48	-0,42	-0,66
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,25	0,38	-0,18	-0,33	0,22	-0,69	1,00	0,65	0,48	0,68	0,61	0,37	0,58	0,46	0,53
<b>Cl<sup>-</sup></b>	-0,26	-0,28	0,36	0,23	0,52	-0,49	0,40	1,00	0,27	0,73	0,58	0,26	0,41	0,46	0,65
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,69	0,63	-0,91	-0,76	-0,52	0,24	-0,11	-0,55	1,00	0,48	0,65	0,60	0,36	0,46	0,25
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0,52	0,45	-0,78	-0,59	-0,37	0,06	-0,09	-0,25	0,91	1,00	0,65	0,43	0,63	0,56	0,48
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,19	0,18	-0,41	-0,47	0,10	0,18	-0,15	-0,36	0,38	0,19	1,00	0,40	0,51	0,52	0,44
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,81	0,73	-0,88	-0,76	-0,63	0,35	-0,16	-0,45	0,92	0,85	0,30	1,00	0,34	0,49	0,32
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	0,42	0,41	-0,57	-0,35	-0,55	-0,19	0,07	-0,20	0,68	0,82	-0,14	0,70	1,00	0,37	0,25
<b>NTK</b>	0,91	0,88	-0,65	-0,77	-0,40	0,41	0,19	-0,18	0,45	0,25	0,16	0,62	0,07	1,00	0,04
<b>NH<sub>3</sub></b>	-0,08	-0,14	-0,03	-0,15	0,35	-0,81	0,59	0,54	-0,26	-0,13	-0,02	-0,28	-0,10	-0,10	1,00

**ANEXO A** - Ficha de informação do produto utilizado nos Reatores Pilotos.

O nome da empresa foi ocultado, cumprindo normas de acordo de privacidade.

## NpAg\_925- ETG – A

Aditivo antimicrobiano sólido para aplicações de alto desempenho

### Ficha do Produto

#### DESCRIÇÃO QUÍMICA:

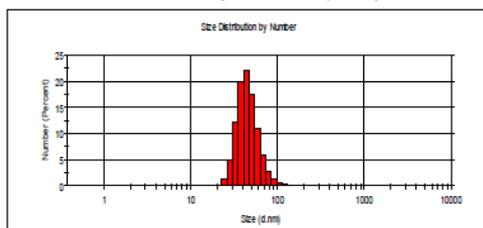
Dispersão coloidal de prata metálica em meio alcoólico, estabilizada com moléculas orgânicas

#### CARACTERÍSTICAS / PROPRIEDADES:

- Aparência: líquido marrom amarelado (quando concentrado) e amarelo (quando diluído a baixas concentrações)
- Caráter Iônico: não iônico
- Solubilidade: solúvel em água, álcoois e alguns solventes apolares
- Densidade (25°C): aproximadamente 1,1 g/cm<sup>3</sup>
- Valor de pH: entre 3 e 5
- Ponto de ebulição: aproximadamente 198°C a 1 atm.
- Conteúdo Sólido Teórico: aproximadamente 13450 ppm.
- Compatibilidade: compatível com aditivos e compostos à base de água e solventes apolares (recomenda-se um teste de compatibilidade com os insumos do processo)
- Estabilidade: instável sob exposição prolongada à luz.
- Armazenagem: embalagem original em local fresco, livre de luz e calor.
- Vida útil: até 12 meses a partir da data de produção

#### CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

- Ilustração de uma típica distribuição numérica de tamanho das nanopartículas (DLS):



- Tamanho médio: 30nm
- Faixa de tamanhos: 20 – 100 nm

## PERFORMANCE DO PRODUTO

- O produto apresenta elevada efetividade antibacteriana comprovada.
- Os seguintes métodos foram utilizados para avaliar a efetividade antimicrobiana do produto:  
*JIS Z 2801 - 2000* – Produtos Antimicrobianos – Teste para avaliação de atividade e eficácia antimicrobiana;  
*AATCC 100-2004* – Avaliação da atividade bactericida reducional de materiais têxteis com acabamentos antibacterianos.

## INFORMAÇÕES DO PRODUTO

*NpAg\_925-ETG-A* é um produto antimicrobiano mono componente, customizado, que pode ser aplicado em diferentes segmentos. Trata-se de uma emulsão contendo nanopartículas de prata estabilizadas com moléculas orgânicas especiais que garantem uma aplicação segura e eficiente. O produto *NpAg\_925-ETG-A* é de fácil manuseio e aplicação.

## OBSERVAÇÕES:

- O produto não precisa ser agitado antes de ser utilizado.
- A aplicação do produto *NpAg\_925-ETG-A* não requer o uso de qualquer produto auxiliar, podendo ser incorporado em etapas convencionais de processamento.
- Recomenda-se um teste de compatibilidade com outros insumos do processo.
- Quando houver necessidade de diluir o produto para diminuir sua concentração, este pode ser diluído em água ou de base alcoólica sem a perda de eficiência antimicrobiana.

## OBSERVAÇÕES GERAIS

O uso do produto *NpAg\_925-ETG-A* deve seguir as instruções de aplicação para alcançar a efetividade desejada.

Sempre leia a Ficha de Dados de Segurança do Material antes de usar o produto.

Devido à alta eficiência na eliminação de bactérias e outros microorganismos, é recomendado seguir as instruções apresentadas na FISPQ do produto referente ao descarte de líquidos contendo o *NpAg\_925-ETG-A*.