

Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa

**Letícia Flohr
Débora Monteiro Brentano
Cátia Regina Silva de Carvalho-Pinto
Vanessa Guimarães Machado
William Gerson Matias***

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Laboratório de Toxicologia Ambiental – Centro Tecnológico – UFSC
CEP 88040 – 900 – Florianópolis – SC
will@ens.ufsc.br

*Autor para correspondência

Submetido em 21/09/2004
Aceito para publicação em 18/05/2005

Resumo

O tratamento e a disposição final adequada dos resíduos sólidos industriais dependem de sua classificação em classe I ou II. Esta classificação é proposta pela NBR 10.004, contudo, é complexa e demanda tempo. Visando facilitar esta classificação, propõe-se a utilização de ensaios com *Daphnia magna* para este fim. Estes ensaios possibilitam a identificação de substâncias tóxicas no lixiviado, o que denota a presença de uma das características descritas pela norma, a toxicidade, que é argumento

L. Flohr et al.

suficiente para classificar o resíduo em classe I. Realizaram-se testes ecotoxicológicos com dez amostras de resíduos sólidos industriais de produção freqüente e, com base nos resultados das CE (I)₅₀/48h destas amostras em comparação com a classificação oficial da NBR 10.004, estabeleceram-se limites para classificação dos resíduos em classe I ou II. Observou-se coincidência na classificação de 50% das amostras analisadas. Nos casos em que não há coerência entre os métodos, o método proposto neste trabalho classifica o resíduo como classe I. Estes dados são preliminares, mas revelam que o sistema de classificação proposto é promissor pela rapidez e viabilidade econômica.

Unitermos: resíduos sólidos industriais, classificação, testes ecotoxicológico, *Daphnia magna*

Abstract

Classification of solid industrial waste based on ecotoxicology tests using *Daphnia magna*: an alternative. The adequate treatment and final disposal of solid industrial wastes depends on their classification into class I or II. This classification is proposed by NBR 10.004; however, it is complex and time-consuming. With a view to facilitating this classification, the use of assays with *Daphnia magna* is proposed. These assays make possible the identification of toxic chemicals in the leach, which denotes the presence of one of the characteristics described by NBR 10.004, the toxicity, which is a sufficient argument to put the waste into class I. Ecotoxicological tests were carried out with ten samples of solid wastes of frequent production and, on the basis of the results from EC(I)₅₀/48h of those samples in comparison with the official classification of NBR 10.004, limits were established for the classification of wastes into class I or II. A coincidence in the classification of 50% of the analyzed samples was observed. In cases in which there is no

coherence between the methods, the method proposed in this work classifies the waste into class I. These data are preliminary, but they reveal that the classification system proposed here is promising because of its quickness and economic viability.

Key words: solid industrial wastes, classification, ecotoxicological tests, *Daphnia magna*

Introdução

Os resíduos sólidos resultam das diversas atividades humanas, dentre elas a atividade industrial que gera resíduos em quantidades e com características tais que necessitam de disposição final adequada.

Por apresentarem riscos de poluição ambiental e de saúde pública, esta disposição final deve ocorrer em aterros sanitários industriais, obras de engenharia preparadas para o tratamento e disposição final destes resíduos de forma a gerar o mínimo impacto sobre o ambiente e a saúde humana.

Atualmente, os resíduos sólidos industriais que são corretamente destinados a aterros sanitários industriais sofrem um processo classificatório prévio ao seu tratamento e disposição final.

A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004a).

Segundo Oliveira et al. (2003), de maneira geral, esta classificação se dá a partir das análises físico-químicas sobre o extrato lixiviado obtido a partir da amostra bruta do resíduo. As concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados são então comparadas com os limites máximos estabelecidos nas listagens constantes da NBR 10.004 (ABNT, 2004a).

L. Flohr et al.

Adicionalmente, um resíduo é classificado, de acordo com a NBR 10.004, por apresentar periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade, características estas definidas pela norma supracitada. Resíduos que apresentem pelo menos uma das características acima são classificados como resíduos classe I. Aqueles que apresentam nenhuma destas características são classificados como classe II.

Contudo, os parâmetros de inflamabilidade, corrosividade, patogenicidade, reatividade e toxicidade, em virtude da complexidade dos ensaios, são pouco utilizados para classificação dos resíduos industriais (Oliveira et al., 2003).

Em relação à toxicidade, por exemplo, um resíduo é caracterizado como tóxico quando substâncias reconhecidamente tóxicas estão presentes em seu lixiviado, ou, ainda, quando possui em sua composição substâncias em concentrações comprovadamente letais ao homem ou o resíduo apresentar uma Dose Letal – DL_{50} para ratos menor que 50mg/Kg ou Concentração Letal – CL_{50} de inalação para ratos menor que 2 mg L⁻¹ ou uma DL_{50} dérmica para coelhos menor que 200mg/Kg.

Diante da complexidade destas determinações, nas situações em que o resíduo industrial chega ao aterro sem classificação exata, há atrasos ou erros no tratamento e disposição final do mesmo, gerando problemas ao aterro e à empresa responsável pelo resíduo.

Visando facilitar a classificação dos produtos, este trabalho preliminar testa a possibilidade de utilização de ensaios com o microcrustáceo *Daphnia magna* para verificação da toxicidade do resíduo sólido e sua posterior classificação em classe I ou II. Objetiva-se verificar a possibilidade de classificação em classe I ou II apenas com testes de toxicidade, visto que a identificação de potencial tóxico do resíduo ao microcrustáceo revela a presença de substâncias tóxicas em seu lixiviado e denota a

presença de uma das características descritas pela norma, a toxicidade. Se, de acordo com a NBR 10.004, a presença comprovada de apenas uma característica, no caso toxicidade, já obriga o resíduo a receber tratamento e disposição final como classe I, é possível a classificação dos resíduos apenas com testes agudos de toxicidade.

Materiais e Métodos

Geração das amostras

Dentre os resíduos sólidos industriais mais comumente gerados, selecionaram-se dez tipos, sendo eles: areia de fundição, borra de petróleo, borra de tinta, cinza de caldeira, lodo de Estação de Tratamento de Esgoto – ETE com areia, lodo de ETE filtro prensa, lodo de ETE seco, lodo de ETE úmido A, lodo de ETE úmido B e lodo de ETE úmido C. Para realizar a amostragem de campo foram considerados os procedimentos da NBR 10.007 (ABNT, 2004b).

Visando a execução dos testes ecotoxicológicos que necessitam de uma fração solúvel da amostra a ser testada, estes resíduos foram lixiviados de acordo com o descrito na NBR 10.005 (ABNT, 2004c), com uma sutil adaptação pois não se utilizou ácido acético, visando a não interferência nos testes de toxicidade.

O pH inicial de cada amostra foi verificado, sem fazer a sua correção (como é sugerido pela NBR 10.005), pois a neutralização alteraria as condições químicas do lixiviado. Após a agitação de 24 horas, as amostras tiveram seu pH medido novamente, e logo depois foram utilizadas nos ensaios de toxicidade aguda. O método potenciométrico foi utilizado para a medição do pH (pHmetro marca ORION – modelo 210) (APHA et al., 1995).

Metodologia de cultivo

Para realização dos testes ecotoxicológicos, selecionou-se o microcrustáceo *Daphnia magna* (Figura 1). O organismo-teste *Daphnia magna*, segundo Ruppert e Barnes (1996), é classificado taxonomicamente no filo Arthropoda, subfilo Crustacea, classe Branchiopoda, ordem Diplostraca, subordem Cladocera. Dentre os microcrustáceos, *Daphnia magna* é comumente chamada de pulga d'água, e como parte do zooplâncton, ocupa uma importante posição nas cadeias alimentares aquáticas.

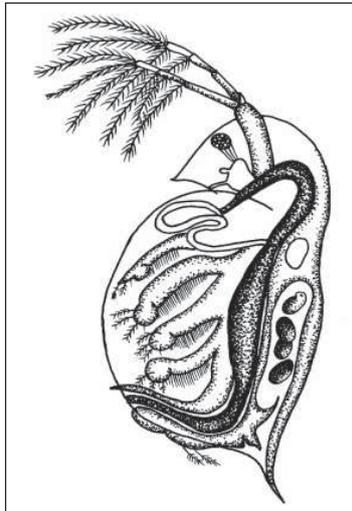


FIGURA 1: Organismo-teste *Daphnia magna* (0,5 cm).

Fonte: Brentano e Lobo (2003).

O cultivo do organismo-teste foi realizado segundo as normas ISO 6341 (1996) e DIN 38412 (1989). Utilizaram-se recipientes com capacidade para 500mL de meio de cultura M4 (DIN 38412, 1989), meio utilizado para crescimento dos organismos. Os organismos foram alimentados, diariamente, com cultura algácea de *Scenedesmus subspicatus*, produzida conforme ISO 8692 (1986).

Cada lote comportou de 15 a 20 indivíduos, exclusivamente fêmeas. As fêmeas se reproduzem por partenogênese, o que garante que os indivíduos são clones uns dos outros, validando o teste. As culturas foram mantidas em ambiente com temperatura controlada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e em fotoperíodo de 16 horas, condições obtidas através do uso de um germinador.

Os lotes receberam manutenção duas vezes por semana, quando se realizou observação da possível ocorrência de machos ou efípios (ovos resistentes resultantes de reprodução sexuada), troca do meio de cultura, eliminação das mudas e retirada dos filhotes.

Mensalmente, a sensibilidade do organismo teste foi avaliada através de um ensaio com a substância de referência dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), realizado conforme a metodologia de teste descrita a seguir. A Concentração Efetiva Mediana em 24h – $\text{CE}_{50,24\text{h}}$ média obtida foi de $1,1 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, durante o período de realização deste estudo. Este dado enquadra os organismos cultivados na faixa de sensibilidade considerada aceitável para uso na realização dos testes.

Metodologia do teste

As amostras produzidas foram testadas baseando-se na exposição de neonatos de *Daphnia magna*, de 2 a 26h de idade, em diluições da amostra, por um período de 48h, conforme normas pertinentes (ISO 6341, 1996; DIN 38412, 1989). Realizou-se um teste por amostra.

Estabeleceram-se seis diluições para execução dos testes com o lixiviado dos dez resíduos amostrados. Utilizaram-se as concentrações 12,5; 16,6; 25,0; 33,3; 50,0 e 100%. Estas concentrações foram assim fixadas, pois a Portaria nº 017/02 da Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina – FATMA (2002) estabelece que o limite de toxicidade para efluentes de aterros sanitários é $\text{CE (I)}_{50, 48\text{h}} = 12,5\%$ ou $\text{FD} = 8$.

Após o tempo de prova (48h), observou-se o número de indivíduos imóveis por concentração. A partir destes dados, calculou-se a porcentagem de mortalidade por concentração. O resultado do teste foi expresso em CE (I)₅₀ 48h (Concentração Efetiva Inicial Mediana em 48h – concentração da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos em 48h, nas condições de ensaio), calculada utilizando-se os métodos estatísticos Probit Method (Weber, 1993) para dados paramétricos e Trimmed Sperm-Karber Method (Hamilton et al., 1977) para dados não paramétricos.

Determinou-se também os valores do FD (Fator de Diluição – a menor diluição da amostra na qual não se observou efeito deletério sobre o organismo teste, sendo efeito deletério imobilidade igual a 10%).

Resultados e Discussão

As amostras dos ensaios de lixiviação apresentaram pH inicial variando de 5,8 a 12,7 e pH final entre 6,1 a 9,5.

Os valores obtidos de CE (I)₅₀ 48h para cada um dos resíduos analisados, bem como os valores do FD encontrados estão relatados na tabela 1.

Observou-se que para os resíduos areia de fundição, borra de tinta, cinza de caldeira, lodo de ETE com areia e lodo de ETE filtro prensa não foi possível determinar a CE (I)₅₀ 48h devido ao limite de diluições previamente estabelecido em 12,5% (FD=8). Assim, para estes dados preliminares só é possível constatar que os resíduos acima listados apresentam uma CE (I)₅₀ 48h < 12,5 e FD ³ 8, o que os caracteriza como amostras muito tóxicas.

As demais amostras analisadas apresentam toxicidade menor, sendo que a borra de petróleo e lodo de ETE úmido B são igualmente tóxicas (CE (I)₅₀ 48h = 21,0%), enquanto que o

lodo de ETE úmido A não apresenta toxicidade. No caso do lodo de ETE úmido C, observou-se um indício de toxicidade, pois em todas as diluições testadas foi constatada imobilidade do organismo-teste, contudo, a imobilidade é inferior a 50% o que impossibilita o cálculo da $CE (I)_{50}$.

TABELA 1 – Resultados das $CE (I)_{50}$ 48h dos resíduos amostrados.

Amostras	$CE (I)_{50}$ 48h (%)	FD
areia de fundição	<12,5	≥8
borra de petróleo	21,0	2
borra de tinta	<12,5	≥8
cinza de caldeira	<12,5	≥8
lodo de ETE com areia	<12,5	≥8
lodo de ETE filtro prensa	<12,5	≥8
lodo de ETE seco	70,71	1
lodo de ETE úmido A	não tóxico	1
lodo de ETE úmido B	21,0	3
lodo de ETE úmido C	>100	8

Oliveira et al. (2003) testaram borra de petróleo para as características inflamabilidade, corrosividade, toxicidade aguda e patogenicidade, não tendo sido encontrado padrão algum que ultrapassasse os limites estabelecidos pela NBR 10.004. Contudo, as características do lixiviado quando comparadas com os limites fixados nas listagens da NBR 10.004, revelaram tratar-se de um resíduo classe I.

Diante destes resultados, para propor um método de classificação de resíduos em classe I ou classe II, tomou-se como base a classificação dos resíduos testados de acordo com a NBR 10.004 e os dados preliminares obtidos com as amostras analisadas. Assim, propõe-se que se o resíduo apresentar $CE (I)_{50}$ 48h menor que 50%, o resíduo será de classe I. Se a $CE (I)_{50}$ 48h estiver acima deste valor, o resíduo será classificado como resíduo de classe II (Tabela 2).

TABELA 2 – Classificação dos resíduos testados de acordo com o método proposto em comparação com o método oficial da NBR 10.004 (ABNT, 2004a).

Amostras	CE (I) ₅₀ 48h (%)	FD	Classe de acordo com a proposta	Classe de acordo com NBR 10.004
areia de fundição	<12,5	≥8	I	II
borra de petróleo	21,0	2	I	I
borra de tinta	<12,5	≥8	I	I
cinza de caldeira	<12,5	≥8	I	II
lodo de ETE com areia	<12,5	≥8	I	II
lodo de ETE filtro prensa	<12,5	≥8	I	II
lodo de ETE seco	70,71	1	II	II
lodo de ETE úmido A	não tóxico	1	II	II
lodo de ETE úmido B	21,0	3	I	II
lodo de ETE úmido C	>100%	8	II	II

Observa-se que a classificação proposta apresenta uma tendência a tornar mais rígido o tratamento e a disposição final dos resíduos, o que pode ser interpretado como melhorias em termos de preservação ambiental.

Comparando-se a classificação oficial do resíduo com a classificação proposta pode-se observar que há coincidência em 50% das amostras. Contudo, estes dados são preliminares. O universo amostral de resíduos para análise deve ser ampliado visando, após os testes ecotoxicológicos, aproximar a classificação proposta do sistema de classificação da NBR 10.004.

A classificação vigente de resíduos está baseada, principalmente, em parâmetros físico-químicos. Estimar a toxicidade com base nos resultados de análises físico-química é dificultoso, pois já que a toxicidade é um fenômeno biológico, parece evidente que a resposta biológica seja a mais apropriada.

Apesar de os dados serem preliminares, o sistema de classificação revela-se promissor, em especial pela rapidez de resposta e viabilidade econômica. Além disto, a diferença existente

entre a classificação oficial e a classificação proposta, não erra por classificar o resíduo menos tóxico que ele realmente é. Talvez o que ocorra na classificação da NBR 10.004 seja uma avaliação subestimada da toxicidade.

Isto mostra a necessidade de se rever os métodos convencionais, estabelecendo limites toxicológicos mais severos para a classificação de resíduos industriais. O uso de ensaios ecotoxicológicos como alternativa para a classificação de resíduos industriais faria com que o seu tratamento e disposição fossem realizados de forma mais segura e correta.

Referências

American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmental Federation – APHA; AWWA; WPCF. 1995. **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**. 19^a ed. Washington DC, USA, 920 pp.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 2004a. **NBR 10.004** resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, Brasil, 63 pp.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 2004c. **NBR 10.005** resíduos sólidos – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, Brasil, 16 pp.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. 2004b. **NBR 10.007** resíduos sólidos – Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, Brasil, 21 pp.

Brentano, D. M.; Lobo, E. A. 2003. Biomonitoramento de caráter ecotoxicológico no Vale do Rio Pardo, RJ, Brasil. **Tecnológica**, 7(2): 85-95.

Deutsches Institute für Normung – DIN. 1989. **DIN 38412: testverfahren mit Wasserorganismen (gruppeL)**

L. Flohr et al.

Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen. Deutschland, 13 pp.

Fundação do Meio Ambiente (FATMA). 2002. **Portaria nº 017/02: Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e outras providências.** Florianópolis, Brasil, 2 pp.

Hamilton, M. A.; Russo, R. C.; Thurston, R. V. 1979. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. **Environmental Science Technology**, **11** (7): 714-719.

International Standard Organization – ISO. 1989. **ISO 8692: water quality – Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*.** USA, 6 pp.

International Standard Organization – ISO. 1996. **ISO 6341: water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea).** USA, 7 pp.

Oliveira, D. M.; Castilhos Jr., A. B.; Nicoletti, A. 2003. Classificação de Resíduos Industriais (NBR 10.004): uma ferramenta para o gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. **Anais do 22^a Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental: Saneamento Ambiental, Ética e Responsabilidade Social.** Joinville, Brasil, CD Rom.

Ruppert, E. E.; Barnes, R. D. 1996. **Zoologia dos Invertebrados.** 6^a ed. Roca, São Paulo, Brasil, 1029 pp.

Weber, C. I. 1993. **Method for measuring the acute toxicity of effluents and receiving water to freshwater and marine organisms.** EPA, Cincinnati, Ohio, USA, 253 pp.