



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

III-065 – DETERMINAÇÃO DA TAXA DE APLICAÇÃO EM SOLO DE RESÍDUOS SÓLIDOS BIORREMEDIADOS, GERADOS EM PROCESSO DE PINTURA POR ELETRODEPOSIÇÃO CATÓDICA

Maria do Socorro de Souza⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia da UFMG. Mestre em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Escola de Engenharia da UFMG. Assessora de Meio Ambiente da empresa Aethra Componentes Automotivos Ltda, no cargo de Assessoria de Meio Ambiente.

Eduardo von Sperling⁽²⁾

Engenheiro Civil Escola de Engenharia da UFMG. Doutor em Ecologia Aquática. Prof. Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Endereço⁽¹⁾: (1) Endereço de Contato: Rua Honorino de Ulhoa Costa, 64 Cidade Nova – Belo Horizonte – MG – CEP 31.170 – 430 – Brasil – Tel: + 55 (31) 3484-6274, (31) 9978 – 5470 –

 alab@rhea.com.br

RESUMO

O tratamento de resíduos sólidos provenientes de pintura por eletrodeposição catódica, no Brasil, está ainda restrito à incineração ou ao co-processamento. Diante desta constatação a pesquisa foi então pretendida com primícias de desenvolver uma tecnologia alternativa para tratar este tipo de contaminante, além de quantificar o seu desempenho. Neste contexto, foram eleitas a biorremediação como forma de tratamento e a toxicidade aguda para mensurar a eficiência.

Ocorreram vários obstáculos, devido à falta de referências literárias. Para tanto, definiu-se então, pela utilização de bactérias aeróbias, após uma ampla comparação entre a estrutura química do resíduo em estudo e a dos compostos de petróleo e seus derivados.

As investigações tiveram o início com ensaios de biotratabilidade e os resultados encontrados permitiram inferir pelo tratamento biológico. A evolução da biodegradação foi conduzida, através do prescrito na respirometria de Bartha. Na fase final, efetuou-se ensaios de toxicidade aguda, em amostras de resíduo sem tratamento, resíduo biorremediado, além da determinação da taxa de aplicação em solo.

Isto possibilitou concluir que o processo foi potencializado com a inclusão de associações de bactérias aeróbias e que a alternativa pode ser implementada, em escala industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Biorremediação, eletrodeposição catódica, respirômetro de Bartha, toxicidade aguda.

INTRODUÇÃO

A pintura por eletrodeposição catódica é empregada em indústrias automobilísticas e tem sido considerado um dos métodos mais eficientes para revestimento de superfícies metálicas de geometria complexa, sobretudo, por conferir ao produto acabado grande resistência à corrosão.

Desde o seu desenvolvimento implementado em 1959, pelos laboratórios de pesquisa da Ford Motores, o processo de pintura por eletrodeposição vem se aprimorando. Em 1971, ocorreram as primeiras produções em escala industrial. Em 1976, foi introduzida na formulação a resina epóxi para aumentar a resistência à corrosão e, em 1980, foram desenvolvidos produtos com baixos níveis de solvente (AUSTIN, 2000).

O acabamento de um automóvel é uma das maiores exigências dos consumidores, pois a cor é, sem dúvida, determinante, quando de uma aquisição.

A figura 1 exibe uma das paixões do homem moderno cujo esplendor é complementado com a pintura.



FIGURA 1: Mercedes Benz 500 SL
FONTE: Feira do automóvel de Detroit, 1999.

A biorremediação é uma tecnologia empregada para o tratamento de meios contaminados, através da ação de microorganismos. Os constantes derrames de petróleo e seus derivados têm impulsionado a comunidade científica de todo o mundo a pesquisar formas de tratamento que preservem ao máximo o meio ambiente e, neste contexto, a biorremediação vem se destacando (EPA, 2001a).

O Brasil é o maior produtor de ciência da América latina. Aproximadamente 200.000 pessoas, entre estudantes e pesquisadores do setor público e privado, estão envolvidas com pesquisas e desenvolvimentos. Deste total, somente cerca de 16.000 estão atuando com a biotecnologia. A partir deste levantamento, o Ministério da Ciência e Tecnologia lançou, em maio de 2001, um programa intitulado "Programa Nacional de Biotecnologia e Recursos Genéticos" que prima, dentre outros, por fomentar pesquisas com ênfase na biorremediação. A biotecnologia, segundo a visão do referido programa, permeia inúmeros segmentos da indústria, utilizando técnicas inovadoras e promovendo revoluções no tratamento de doenças, no desenvolvimento e melhoria de alimentos, na utilização sustentável da biodiversidade e na recuperação e tratamento de resíduos. Em janeiro de 2002, o CONAMA publicou a resolução nº 314/2002, que também enfatiza a viabilidade do uso da biorremediação.

A indústria automotiva tem crescido no Brasil nos últimos anos e, conseqüentemente, a quantidade de resíduo proveniente dos processos de pintura. Ainda não se tem evidência de estudos com o emprego da biorremediação como forma de tratar resíduos sólidos gerados em processos de pintura por eletrodeposição catódica, e da toxicidade aguda para verificar o desempenho.

Deste modo, a pesquisa teve a pretensão de ser pioneira nesta área, colaborando, através do desenvolvimento de uma tecnologia alternativa, para tratar e dispor este tipo de resíduo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Procedência do resíduo a ser biorremediado

Os experimentos foram realizados com resíduos sólidos gerados no processo de pintura catódica de uma empresa que produz componentes automotivos, localizada no município de Betim - Minas Gerais - Aethra Componentes Automotivos Ltda.

Delineamento dos trabalhos

As atividades experimentais obedeceram a uma rotina que pode ser sumarizada pela determinação da biotratabilidade e da taxa de aplicação em solo.

Determinação da Biotratabilidade

Para esta fase, além da definição das associações de bactérias que pudessem ter melhor atuação no meio, foi realizada avaliação da biodegradação com o emprego da respirometria de Bartha

Associações de bactérias estudadas

A tabela 1 apresenta as cinco associações de bactérias estudadas, as quais já foram utilizadas para biorremediar outros meios contaminados. A diferença existente entre elas está na quantidade de cepas de bactéria

Tabela 1: Associações de bactérias estudadas

Associação de bactérias	Espécies de bactérias	Cepas em cada associação	Aplicação típica
1	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	duas	Degradação de resíduos proveniente da fabricação de papéis
	<i>Escherichia hermani</i>	uma	
	<i>Bacillus subtilis</i>	três	
	<i>Bacillus licheniformis</i>	uma	
	<i>Bacillus thuringiensis</i>	uma	
2	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	sete	Degradação de resíduos orgânicos de modo geral
	<i>Escherichia hermani</i>	duas	
	<i>Bacillus subtilis</i>	três	
	<i>Bacillus licheniformis</i>	uma	
	<i>Bacillus thuringens</i>	uma	
3	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	duas	Degradação de resíduos provenientes de indústria petroquímica
	<i>Escherichia hermani</i>	uma	
	<i>Bacillus subtilis</i>	duas	
	<i>Bacillus licheniformis</i>	uma	
	<i>Bacillus thuringiensis</i>	uma	
4	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	cinco	Degradação de resíduos provenientes de águas residuárias, de forma geral
	<i>Escherichia hermani</i>	uma	
	<i>Bacillus subtilis</i>	três	
	<i>Bacillus licheniformis</i>	uma	
5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	quatro	Degradação de resíduos provenientes de indústria alimentícia
	<i>Escherichia hermani</i>	quatro	
	<i>Bacillus subtilis</i>	três	
	<i>Bacillus licheniformis</i>	uma	

FONTE: Adaptado de Novozymes Biologicals, Inc. 2001.

"São bactérias aeróbias não engenheiradas geneticamente, saprófitas, mesófilas, isoladas do meio ambiente com capacidade degradativa seletiva implementada por seleção adaptativa. São compostas pelas seguintes espécies:

Pseudomonas aeruginosa, *Escherichia hermani*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus thuringiensis*".

"As bactérias *Pseudomonas aeruginosa* foram isoladas de solo com capacidade de degradar compostos alifáticos e aromáticos poli e mononucleares. As *Bacillus subtilis* foram isoladas do meio ambiente por sua capacidade de produção de amilase e protease. As *Bacillus licheniformis* foram isolados de um solo limitado em oxigênio e com altas concentrações salinas. As *Bacillus thuringiensis* isoladas de solos agriculturáveis, enquanto que as *Escherichia hermanni* foram isoladas de lagoa de tratamento de efluentes de fábrica de papel e celulose" (FERNANDES, 1998).

Das associações estudadas, a que apresentou o melhor desempenho, sendo, portanto, eleita para seqüenciar a pesquisa, foi a de nº 2. Tal fato foi evidenciado, através dos ensaios com respirômetros de Bartha..

Vale salientar, a associação nº 2 é constituída de maior número de cepas de bactérias. Ratifica-se, portanto, que os resultados apresentados estão em consonância com dados teóricos, pois, segundo BAKER & HERSON (1994), após a seleção de bactérias apropriadas para biorremediar um dado meio, a quantidade de cepas presentes potencializa a biodegradação.

Determinação da toxicidade aguda

A avaliação da toxicidade, normalmente, tem início com a utilização de métodos rápidos e de baixo custo. Geralmente, o primeiro a ser empregado é aquele que se trabalha com microcrustáceos do gênero *Daphnia similis*, pois é rápido e a espécie é altamente sensível a uma grande diversidade de poluentes (CETESB, 1990c).

BAUDO (1987) relaciona as seguintes vantagens em se empregar *Daphnia similis* para ensaios de toxicidade.

É o mais antigo indicador, além de ser um importante elo da cadeia alimentar em águas continentais.

- Os representantes deste gênero apresentam ampla distribuição geográfica.
- É de fácil cultivo em laboratório.
- A espécie é pouco sensível à falta de oxigênio e muito sensível a certos grupos de substâncias tóxicas, o que se permite extrapolar este teste para ambiente aquático, com grande segurança.
- Os métodos já se encontram padronizados pela ABNT.

Ensaio de toxicidade aguda

Os ensaios obedeceram, basicamente à seguinte rotina:

- Exposição, em triplicata, das *Daphnia similis* à diferentes concentrações de diluição, também denominadas de fração solúvel. Portanto, foram preparadas amostras com frações solúveis, distintas (1, 3,2, 5,5, 10, 32, 56 e 100 %), conforme procedimento descrito na norma NBR-14238/1999.
- Em cada fração solúvel foi adicionado 20 *Daphnias similis*, ficando expostas a um tempo de 24 e 48 horas.
- Posteriormente, avaliado o percentual de imobilidade ou morte em 50 % das *Daphnia similis*.
- Executado os ensaios de toxicidade aguda em amostras de resíduo sem tratamento e solo acrescido do resíduo biorremediado (para a determinação das taxas de aplicação).

Determinação da taxa de aplicação do resíduo em solo

A norma NBR 14283/1999 estabelece, dentre outros, procedimentos para a determinação da taxa de aplicação de resíduo em solo, sustentados em ensaios de toxicidade aguda. Os trabalhos foram evoluídos embasados nos princípios da referida norma.

Considerações adotadas:

- Fixada em 250 g a massa de solo onde o resíduo biorremediado seria aplicado.
- Definidas as taxas máximas e mínimas de aplicação em, respectivamente, 100 % e 2 %, as intermediárias conforme a distribuição:

$$a_n = a_1 + (n - 1)$$

onde:

a_n = o último termo (250,0 g);

a_1 = primeiro termo (5,0 g);

n = o número de termos = 6;

r = razão a ser determinada (49).

Deste modo, as taxas encontradas foram 2,0, 21,6, 41,2, 60,8, 80,4 e 100 %. A figura 2 elucida a disposição das massas de resíduos biorremediados, distribuídas em 250 g de solo, correspondentes aos valores percentuais calculados.

A figura 2 ilustra a disposição das massas de resíduos biorremediados, distribuídas em 250 g de solo que, posteriormente, foram submetidas aos ensaios de toxicidade aguda.



RESULTADOS

Mediante o exposto, anteriormente, foram enormes as lacunas, no que tange às inexistências de dados experimentais. Neste contexto foi realizada uma ampla consulta à Associação Internacional de Pintura, "The Electrocoat Association". É a única associação de indústrias que existe, somente com o propósito de promover divulgação de evoluções científicas sobre pintura, dentre elas a eletrodeposição catódica.

Deste modo, foi possibilitada a obtenção de informações dos avanços tecnológicos, dentre outros, relacionados ao tratamento e à disposição de resíduos provenientes de pintura catódica. Com isto, permitiu-se constatar a inexistência de estudos que utilizam a biorremediação para tratar o resíduo em estudo, bem como da utilização de ensaios de toxicidade aguda como ferramenta de monitoramento.

A toxicidade aguda pode ser expressa em termos de CE_{50} , que é a concentração efetiva média letal, ou seja, a concentração que causa efeito agudo (por exemplo, imobilidade ou morte), em 50 % dos organismos testados, em um determinado tempo de exposição. (CETESB, 1990c).

Através destes embasamentos que foram efetuadas as interpretações dos resultados cujos valores estão expostos na tabela 2.

Tabela 2: Avaliação de organismos afetados para cada taxa de aplicação

Taxa de aplicação (1) (%)		0,0	2,0	21,6	41,2	60,8	80,4	100	Res. (4)	Res. (3)
Concentração fração solúvel (2)	Tempo (horas)	Percentagem de organismos afetados (<i>Daphnia similis</i>)								
1	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,2	24	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	48	0	0	0	0	0	0	0	0	90
5,6	24	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	48	0	0	0	0	0	0	0	0	100
10	24	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	48	0	0	0	0	0	0	0	20	100
32	24	0	0	0	0	0	0	0	30	100
	48	5	0	0	0	0	0	30	45	100
56	24	0	0	0	0	0	0	10	45	100
	48	5	0	0	0	0	20	30	45	100
100	24	25	0	0	0	0	0	15	45	100
	48	45	0	0	0	0	25	45	60	100

1. Taxa de aplicação expressa em gramas de resíduo/500 gramas de solo.
2. Concentrações de soluções preparadas para realizar os ensaios de toxicidade sendo que 1 % é a solução mais diluída (em termos de contaminantes) e 100 % a mais concentrada.
3. Resíduo sem tratamento.
4. Resíduo após tratamento (biorremediado com associação número 2).

Pode-se verificar na tabela 2 os resultados, expressos em percentuais de organismos afetados, para amostras de tamanho vinte, às frações solúveis de 1 a 100 %, nos períodos de 24 e 48 horas. Valores maiores que 50 % indicam a ocorrência de imobilidade ou morte, revelando, portanto, que a toxicidade excedeu os limites preestabelecidos.

Amostra de resíduo sem tratamento e de resíduo tratado

- Verificaram-se, para o resíduo sem tratamento, à fração solúvel de 3,2 %, as primeiras ocorrências de organismos afetados , sendo 10 %, após um período de 24 horas e de 90 %, findadas 48 horas. À fração solúvel de 5,6 % todos os organismos morreram.
- Para o resíduo tratado, à fração solúvel de 10 %, iniciaram as ocorrências de organismos afetados (20 %, após um período de 48 horas). Não ocorreu para o resíduo tratado, mesmo para a fração solúvel mais elevada (100 %), imobilidade e/ou morte para todos os organismos testados, o maior registro tendo sido de 60 %. Constata-se, novamente, que a adição das bactérias da associação nº 2 acelerou a biodegradação.

Amostra do solo e solo acrescido do resíduo (taxa de aplicação)

- Para a amostra de solo sem resíduo (taxa de aplicação de 0,0 %), à fração solúvel de 32 % , foi detectada a presença de organismos afetados (5 % em 48 horas); a 56 % o resultado se manteve, sendo que, a 100 %, ocorreu um aumento (25 e 45 % em 24 e 48 horas, respectivamente). Entretanto, para a mistura de resíduo com solo às taxas de aplicação 2,0, 21,6, 41,2 e 60,8 %, não se evidenciaram organismos afetados, em todas as concentrações de fração solúvel, para os períodos de ensaios (24 e 48 horas). Não se observaram, portanto, organismos afetados após as referidas diluições, enquanto para o solo, foi constatado. Provavelmente, o aparente paradoxo pode ter sido em decorrência de alguma ação antagônica, conforme o elucidado por CETESB (1990b), esclarecendo que é um fenômeno em que a toxicidade de misturas de agentes químicos é menor do que a dos agentes químicos individuais.
- Para taxa de aplicação de 100 % não foi notada a ocorrência de imobilidade ou morte em valores superiores a 50 % (a maior foi de 45 %). Vale salientar que somente a partir da taxa de aplicação de 80, 4 % ocorreram os primeiros organismos afetados.

CONCLUSÕES

- O ensaio de toxicidade aguda mostrou-se capaz de conduzir, satisfatoriamente, a quantificação da biorremediação de resíduos sólidos gerados em processos de pintura por eletrodeposição catódica. Pode-se perceber que, para o resíduo estudado, até mesmo para a maior taxa de aplicação não ocorreu imobilidade ou morte superior a 50 %.
- Após todo o tempo envolvido nos estudos, permitiu-se constatar a inexistência de quaisquer trabalhos científicos em que fora empregada a biorremediação para tratar resíduos sólidos originados de processo de pintura por eletrodeposição catódica. Diante desta constatação, o peso da responsabilidade em se publicar um trabalho nesta linha, tornou-se, sem dúvida, muito grande. BLANKEMEYER, na abertura do vigésimo congresso de pintura, ocorrido em 2000 na Flórida, disse que, quando estamos viajando em uma estrada, é preciso ter os olhos firmes à frente. Entretanto, é necessário também enxergar um pouco mais além. Quando o caminho for em direção ao desenvolvimento de novos materiais, equipamentos ou tecnologias, é preciso trabalhar em um ambiente de ética, integridade, pois a estrada poderá ser bem suave. A pesquisa, buscando percorrer uma e, quiçá, outras estradas suaves, primou por empregar, dentro do possível, referências metodológicas brasileiras para a execução dos ensaios experimentais com o objetivo de facilitar a reprodução em trabalhos futuros. Ressalta-se, portanto, que a metodologia empregada e os resultados encontrados representam uma contribuição para este campo de pesquisa.
- Permitiu-se constatar, que a capacidade degradativa de associações de bactérias aeróbias, é potencializada pela quantidade de cepas, estando em consonância com o citado na literatura. Deste modo, é factível avaliar a possibilidade da implementação da tecnologia, em escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR-12713: água – ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis claus*, 1876* ⁽¹⁾ (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 1993. 16 p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR-14238: resíduos em solos - determinação da biodegração pelo método respirométrico*. Rio de Janeiro, 1999. 8 p.
3. AUSTIN, Henry T. Advances in Cathodic Epoxy Technology. In: Conference Proceedings, 20, 2000, Orlando. *Eletrocoat 2000: The Environomic Solution*. Cincinnati: Gardner Publications, 2000. p. 111-114.
4. BAKER, Katherine H.; HERSON, Dianas S. *Biorremediation*. Pennsylvania: McGraw-Hill, Inc, 1994. 375 p.
5. BLANKEMEYER, James C. E - Coat and Beyond. In: Conference Proceedings, 20, 2000, Orlando. *Eletrocoat 2000: The Environomic Solution*. Cincinnati: Gardner Publications, 2000. p. 10-16.
6. BAUDO, R. Ecotoxicological Testing With *Daphnia*. In: PETERS, R. H.; DE BERNARDI, R. (eds.). *Daphnia*. Mem. Instituto italiano de Idrobiologia, v. 45, p. 461-482, 1987.
7. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo, 1990b. 7 p.
8. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Procedimento para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. São Paulo, 1990c. 17 p.
9. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução n. 314, de 29 outubro de 2002. Dispõe sobre o registro de produtos destinados à remediação e dá outras providencias.
10. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidance For The Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. Cincinnati, 2001a. 156 p.
11. FEIRA DO AUTOMÓVEL. Disponível em: <<http://www.uol.com.br/bestcars/artigos-2.htm>>. Acessado em: 20 jan. 2003.
12. FERNANDES, Fermiano Martim. *Biorremediação de solos: Estudo da arte*. São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://www.ufsc.br/ccb/PDF/c2.PDF>>. Acessado em: 10 nov. 2002.
13. Novozymes Biologicals. Industrial Wastewater Treatment. 2001. Disponível em: <<http://www.novozymesbiologicals>>. Acesso em: 25 mar. 2001.
14. THE ELECTROCOAT ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.electrocoat.org/>>. Acessado em: 19 jan. 2002.b