

II-289 - FITOTOXICIDADE DO PERCOLADO DE ATERRO PÓS TRATAMENTO ELETROQUÍMICO, ATRAVÉS DE TESTES COM SEMENTES DE TRIGO (*Triticum aestivum*)

Jefferson Eduardo Silveira

Tecnólogo em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas (FT/UNICAMP). Mestrando em Tecnologia e Inovação pela Universidade Estadual de Campinas (FT/UNICAMP).

Peterson Bueno de Moraes

Professor doutor da Divisão Tecnológica de Saneamento Ambiental da Faculdade de Tecnologia - FT/UNICAMP. Consultor em tratamento de efluentes. Áreas de pesquisa: Tratamento de Águas de Abastecimento e Residuárias, Engenharia Eletroquímica e Engenharia Sanitária.

Endereço: Rua Paschoal Marmo, 1888. Jd Nova Itália, Limeira - SP. CEP: 13484-332. Faculdade de Tecnologia, UNICAMP Campus I. Tel: 19 2113-3467. E-mail: jeffersonano@yahoo.com.br; peterson@ft.unicamp.br.

RESUMO

Devido às suas características patogênicas e toxicológicas, o percolato de aterro sanitário necessita de tratamento antes de ser descartado no ambiente. A avaliação do percolato através de testes fito-toxicológicos fornece informações dos efeitos do mesmo sobre a biota terrestre, com a finalidade de determinar as concentrações permissíveis para o desenvolvimento de organismos. O tratamento do percolato através de processos eletroquímicos pode reduzir cor, turbidez, nitrogênio amoniacal e carga orgânica. O processo de tratamento eletroquímico testado consiste basicamente em um reator eletroquímico com anodo de titânio metálico e revestido internamente com óxidos na proporção 70%TiO₂/30% RuO₂. O tratamento foi realizado por 60 minutos em sistema de batelada com recirculação. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico, quanto à redução da toxicidade do percolato através de testes com amostras de percolato bruto e pós-tratamento eletroquímico, utilizando-se como organismo teste sementes de trigo (*Triticum aestivum*). Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados baseando-se na norma "Ecological Effects Test Guidelines- Seed germination/ root elongation Toxicity Test" da EPA. A avaliação da toxicidade foi investigada utilizando-se bioensaios de germinação relativa e crescimento relativo das raízes nas condições: água destilada (controle), e as concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25% e 3,12% de percolato. O percolato apresentava-se tóxico para as sementes de trigo antes do tratamento e as amostras de chorume submetidas à eletrólise também apresentaram toxicidade, principalmente as amostras que foram submetidas a um maior tempo de tratamento eletrolítico. Obteve-se crescimento radicular superior ao controle a partir da concentração de 6,25% de chorume para a amostra submetida a 30 minutos de tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Teste de toxicidade, percolato de aterro, tratamento eletroquímico, sementes de trigo, crescimentos radicular.

INTRODUÇÃO

O modelo de desenvolvimento no qual a civilização está inserida, atrelado ao crescimento populacional e ao consumismo desenfreado, reflete na constante degradação do meio ambiente. A falta de ciência da sociedade moderna quanto à esgotabilidade dos recursos naturais propiciou uma situação crítica em relação ao descarte.

Segundo dados da ABRELPE (2008), o total de resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil no ano de 2008, foi de aproximadamente 150 mil toneladas por dia, e a região sudeste foi responsável por 54% desse total. Em relação à destinação final destes resíduos, 55% foi destinado em aterros sanitários; o restante, aproximadamente 67 mil toneladas diárias, tiveram destinação inadequada (aterro controlado e lixão).

O aterro sanitário é um dos métodos mais utilizados para a disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Até 95% do total dos RSU recolhidos em todo o mundo é descartado em aterros (KURNIAWAN, et al., 2006).

Os resíduos em decomposição sob o solo juntamente com a água proveniente principalmente da chuva geram o chorume, um líquido escuro e com forte odor, que pode variar em quantidade e características, dependendo das características dos resíduos que o origina, da atividade microbiológica, hidrogeologia, tipo de solo e idade do aterro. Consiste de um efluente de alta resistência à degradação que pode conter grandes quantidades de matéria orgânica e inorgânica, substâncias húmicas, nitrogênio amoniacal, fenóis, pesticidas, metais pesados, compostos orgânicos clorados, sais inorgânicos e muitos outros compostos solúveis (CABEZA et al., 2007).

Falhas na impermeabilização do aterro e tratamento ou manejo inadequado do percolado podem comprometer o meio-ambiente local, na medida em que este efluente pode se tornar uma fonte de contaminação hidrogeológica (MORAES e BERTAZZOLI, 2005).

Diante dos graves problemas ambientais ocasionados pelo chorume, é crescente a preocupação com a destinação e tratamento deste efluente. Diferentes processos têm sido utilizados para tratamento tais como os processos oxidativos avançados (POAs) (KURNIAWAN et al., 2006).

Os POAs têm sido propostos para o tratamento de resíduos com compostos refratários e que apresentam substâncias persistentes, pois permitem aumento da biodegradabilidade, bem como diminuição da toxicidade de efluentes. Em geral, o potencial de oxidação elevado do radical hidroxila gerado nos POAs permite a rápida degradação de muitos substratos de relevância ambiental (ESPLUGAS et al., 2002; NEAMTU et al., 2004).

Dentre os POAs, os processos eletroquímicos que utilizam eletrodos de óxidos tem sido utilizados desde o final da década de 1970. Este processo tem sido utilizado também para o tratamento de lixiviados de aterro ao longo dos últimos 10 anos e mostraram que esta tecnologia é capaz de degradar vários poluentes orgânicos (MORAES e BERTAZZOLI, 2005; ANGLADA et al., 2009).

Devido à complexidade e variabilidade apresentada pelos compostos orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes no chorume, recomenda-se que a caracterização, identificação e avaliação desse efluente seja complementada por testes biológicos.

Um dos testes biológicos mais importantes são os bioensaios utilizando plantas sensíveis, no qual consiste em observar e medir o comprimento de raízes jovens e comparar estas medidas com um controle para determinar a presença de compostos tóxicos no ambiente. O teste pode ser aplicado na avaliação da toxicidade de águas superficiais, residuárias, solubilizados de solo, sedimentos e outras amostras (MORALES, 2004).

Diversos estudos demonstraram a toxicidade do chorume em bioensaios com diversos tipos de plantas (SANG e LI, 2004; LI e SANG., 2008; BIALOWIEC e RANDERSON, 2010) e sua importância como método auxiliar na avaliação da toxicidade de misturas complexas, mesmo que sua composição química seja desconhecida (SAURABH CHANDRA et al., 2005).

Portanto, este trabalho visou avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico quanto à redução da toxicidade, através de testes com o efluente bruto e pós-tratado eletroquimicamente, utilizando-se como organismo teste sementes de trigo (*Triticum aestivum*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Características do Aterro Sanitário e das Amostras de Chorume

O aterro sanitário municipal do município de Limeira-SP, esta em operação há mais de 12 anos e recebe resíduos sólidos urbanos e industriais. Sua área total é de aproximadamente 50 hectares. O chorume gerado no aterro é tratado biologicamente por uma lagoa anaeróbia seguida por uma lagoa facultativa. O sistema conta também com uma lagoa pulmão. Após o tratamento, o chorume é recirculado sobre a massa de lixo. As amostras de chorume foram coletadas na saída da lagoa facultativa caracterizadas quanto ao pH, condutividade e Demanda Química de Oxigênio (DQO) de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). Os valores médios das características físico-químicas do chorume bruto, com base em 3 anos de monitoramento, são pH: 8,16, condutividade: 11,22 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e DQO: 1198 mg/L.

Tratamento Fotoeletroquímico do Percolado de Aterro

Para o tratamento do percolado de aterro foi utilizado um sistema de tratamento fotoquímico associado ao eletroquímico contendo reator eletrolítico, câmara tubular contendo lâmpada ultravioleta de média pressão de vapor de mercúrio de 1600 W, rotâmetro, reservatório de PVC, bomba hidráulica, os quais foram alocados em um suporte metálico de sustentação. O reator eletrolítico é composto por um anodo retangular de titânio recoberto por 70% TiO₂/30% RuO₂ (ADE- Anodo Dimensionalmente Estável) e um catodo retangular de aço-inoxidável dispostos paralelamente (Figura 1). Nos experimentos não foi acionada a lâmpada ultravioleta (tratamento fotoquímico).



Figura 1: Sistema fotoeletroquímico

O percolado foi colocado no reservatório, com volume de 4,0 L, donde foi impulsionado através de todo o sistema pela bomba hidráulica. O fluxo é na direção vertical, com sentido ascendente em relação ao reator eletrolítico, passando pela câmara UV para então retornar novamente ao reservatório. As dimensões do sistema são 80 x 40 x 130 cm (c x l x a). As alíquotas foram coletadas nos tempos de 5; 15; 30 e 60 minutos de tratamento a 250 mA/cm² em vazão de 250 L/h.

As análises físico-químicas e ecotoxicológicas do percolado de aterro foram realizadas no Laboratório Físico-Químico de Saneamento e no Laboratório de Desenvolvimento de Sistemas para Saneamento Ambiental (LADESSAM) da Faculdade de Tecnologia da Unicamp, Campus de Limeira.

Testes de Toxicidade

Os testes de toxicidade seguiram a metodologia descrita em “Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms” (USEPA, 2002). Além disso, foi utilizada a metodologia descrita em “Ecological Effects Test Guidelines: OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test” (USEPA, 1996). Tal metodologia define a duração dos testes, relacionado ao fator de germinação das sementes.

A avaliação da toxicidade foi investigada utilizando os bioensaios proposto por Tam & Tiquia (1994), através da germinação relativa e do crescimento relativo das raízes, dado por:

$$\text{Germinação Relativa (\%)} = \frac{\text{Número de sementes germinadas no efluente}}{\text{Número de sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Crescimento relativo das raízes (\%)} = \frac{\text{Média do crescimento das raízes no efluente}}{\text{Média do crescimento das raízes no controle}} \times 100 \quad (2)$$

As sementes foram submetidas a diferentes soluções: água destilada (controle, 0%) e soluções de chorume (bruto e tratado) nas as concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25% e 3,12%. As sementes foram dispostas em potes plásticos (para alimentos, 500 ml, Copasa) sendo que foram colocadas 25 sementes por pote, em substrato de papel, embebidas em 7 ml da solução de chorume. Os potes foram acondicionados no escuro e em temperatura ambiente com monitoramento diário. As raízes foram mensuradas após 96 horas com uma régua milimetrada. Os experimentos foram realizados em triplicata para as amostras coletadas em 0, 5, 15, 30 e 60 minutos. A partir desses dados, foram confeccionados os gráficos.

RESULTADOS

O tratamento eletroquímico ocasionou uma redução de 30% da carga orgânica na forma de DQO após 60 minutos de tratamento.

Tabela 1. Caracterização do percolado bruto e tratado eletroquimicamente por 60 minutos.

| Parâmetro | Bruto | Tratado |
|---|-------|---------|
| pH | 8,16 | 8,47 |
| Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 11,22 | 10,63 |
| DQO (mg/L) | 1198 | 847 |

O crescimento médio das raízes submetidas aos bioensaios de fitotoxicidade, com percolado bruto e após 30 e 60 minutos de tratamento podem ser observados na Figura 2.

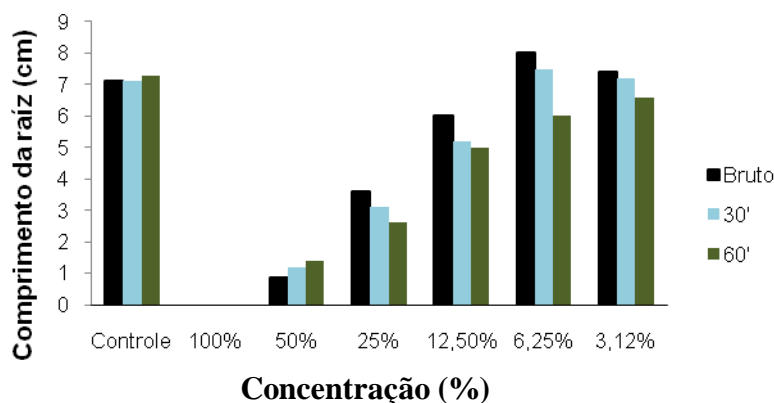


Figura 2. Crescimento da raiz de trigo, em função das concentrações de chorume em diferentes tempos de tratamento.

Observou-se que o crescimento das raízes foram afetadas tanto pelo chorume bruto quanto pelo chorume tratado. A alta toxicidade do percolado bruto também foi encontrada por Levy e Taylor (2003), no qual as sementes de tomate (*Lycopersicon esculentum*), agrião (*Lepidium sativum*) e rabanete (*Raphanus sativus*) foram submetidas ao percolado da cidade de Lunenburg, Canadá, nas concentrações de 100%, 50%, 25% e 12,5%, e tiveram sua germinação completamente inibida.

Após o chorume ser submetido ao tratamento eletroquímico, notou-se uma redução do crescimento radicular das sementes. Este fato é devido possivelmente à liberação de metais pesados quelados presentes no chorume, principalmente cobre e manganês. Durante a eletrólise, possivelmente houve maior solubilização, e, conseqüentemente, maior disponibilidade para reações destes metais em solução. Uma conseqüência do impacto de metais pesados na fisiologia da planta é que resulta em diversos distúrbios nutricionais (AMZALLAG e LERNER, 1995; BRADFORD, 1995).

Levy e Taylor (2003) também enfatizaram que a fitotoxicidade é muito sensível ao pH e, que o pH ideal foi entre 5 e 6. O aumento do pH proporcionado pelo tratamento eletroquímico pode ter contribuído em pequena escala para o aumento da toxicidade, tornando um fator limitante ao desenvolvimento radicular.

A germinação das sementes é o evento inicial na vida de uma planta e é iniciado com a regulação de reações enzimáticas que ativam processos catabólicos e anabólicos no tecidos de armazenamento e do eixo embrionário, respectivamente. A germinação é inibida, mesmo se um único componente destes processos é afetado. A germinação média das sementes de trigo podem ser observados na tabela 2. A germinação relativa das sementes pode ser observada na Figura 3.

Tabela 2. Germinação Média das Sementes de Trigo.

| Soluções | Germinação Média (Chorume Bruto) | Germinação Média (Tratado por 30') | Germinação Média (Tratado por 60') |
|----------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Controle | 23 | 23 | 23 |
| 3,12% | 25 | 25 | 24 |
| 6,25% | 23 | 24 | 25 |
| 12,5% | 25 | 25 | 23 |
| 25% | 25 | 25 | 25 |
| 50% | 16 | 23 | 23 |
| 100% | 0 | 0 | 0 |

Nota-se que ao avaliarmos somente a porcentagem de germinação relativa, os resultados são semelhantes na maioria das concentrações testadas. Portanto, excluindo a inibição total do crescimento radicular conforme mostrado na Figura 4, causado pelo chorume bruto e tratado sem diluição (100%), todas as outras concentrações tiveram elevadas porcentagens de germinação, pois alguns autores consideram a semente de trigo como germinada, quando o hipocótilo e a radícula possuem comprimentos superiores a 2 mm (AN et al., 2009; LAMHAMDI et al., 2011).

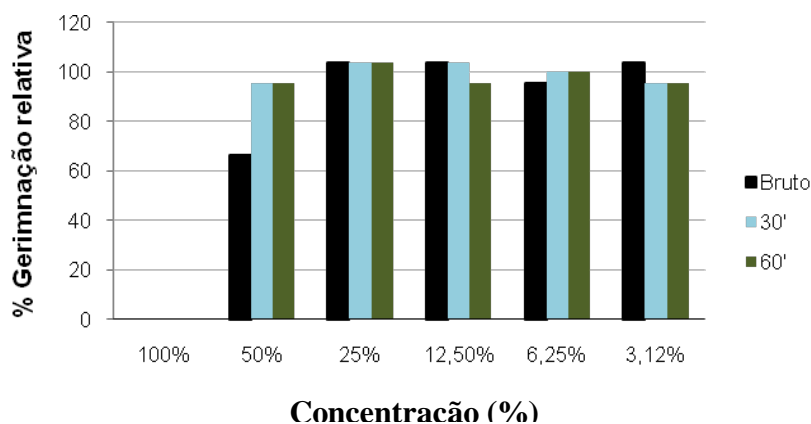


Figura 3: Germinação relativa percentual de trigo em função da concentração de chorume em diferentes tempos de tratamento.

O menor comprimento radicular observado foi superior aos 2 mm considerados como germinação, o que mostra que este parâmetro não pode ser considerado única ou isoladamente para interpretação dos resultados de fitotoxicidade para a semente e o percolado em questão.

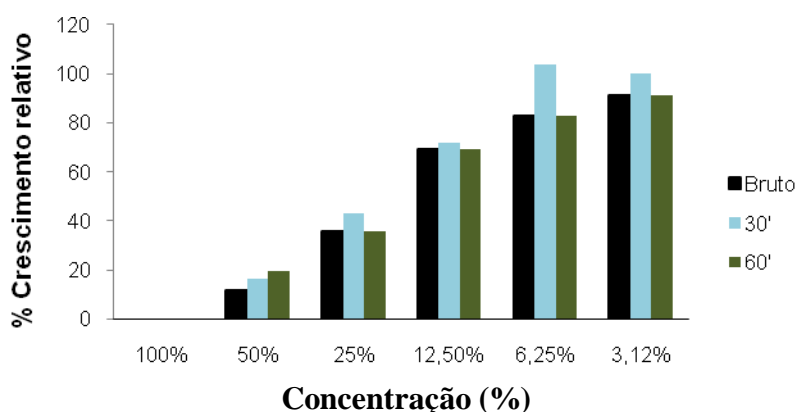


Figura 4: Crescimento relativo percentual radicular do trigo em função da concentração de chorume em diferentes tempos de tratamento.

O efeito inibidor dos metais é observado no alongamento das raízes de várias espécies como alface, brócolis e tomate. Porém, é necessário considerar a função empreendida pelos tegumentos, que constituem uma barreira entre o embrião da semente e o efluente. Os metais que ocorrem no substrato poderiam ser absorvidos pelo tegumento, que não afetariam, portanto, o crescimento da raiz embrionária, e também a protrusão da raiz através do tegumento. A protrusão constitui um parâmetro usado para medir a porcentagem de germinação e, não indica necessariamente crescimento por divisão celular, um fenômeno que é inibido pelos metais pesados (LIU et al, 2003 e ARAÚJO e MONTEIRO, 2005).

Observou-se que até mesmo na menor concentração (3,12%), houve inibição do crescimento radicular nas amostras do chorume bruto e no tratado por 60 minutos. Nota-se que a amostra de chorume submetido a 30 minutos de tratamento teve o melhor desempenho do crescimento relativo das raízes, chegando a ter desenvolvimento radicular superior ao do controle a partir da concentração de 6,25%. Nesta situação, provavelmente ocorreu a solubilização de micronutrientes e outros elementos benéficos ao trigo. Entretanto, em tempos superiores a 30 min., i.e., com o decorrer do tratamento, possivelmente ocorreram reações de parte destes compostos com a carga orgânica remanescente no chorume, ou a formação de subprodutos tóxicos. Entretanto, em todos os casos, observou-se que a diluição das amostras de percolado contribuiu para o desenvolvimento das raízes. Zaltauskaite e Cypaite (2008) utilizaram semente de alface e agrião para avaliar a toxicidade do percolado e observaram que o lixiviado foi severamente tóxico, mas quando diluído duas ou mais vezes pode estimular o crescimento das raízes.

Muitos estudos têm indicado que o sistema radicular é o mais sensível à toxicidade (ZALTAUSKAITE e CYPALITE, op. cit.; WANG, 1988).

CONCLUSÕES

Considerando-se que o percolado apresentou-se tóxico para as sementes de trigo (*Triticum aestivum*) antes do tratamento e que as amostras de chorume submetidas à 60 minutos de eletrólise em 250 mA/cm² também apresentaram-se tóxicas, conclui-se que apesar da significativa redução da carga orgânica (30%) não houve redução da fitotoxicidade para a semente de trigo testada. A sensibilidade da semente em relação ao pH, o qual determina o grau de solubilização de íons metálicos e a especiação da amônia no efluente pode ter sido um fator de significativa contribuição para a manutenção da toxicidade. Entretanto, foram obtidos resultados positivos de crescimento radicular a partir da concentração de 6,25% para a amostra submetida a 30 minutos de tratamento.

Novos testes com diferentes organismos testes e amostras submetidas a novas condições experimentais encontram-se em andamento visando melhor compreensão dos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil*. São Paulo, 2008.
2. AMZALLAG, G. N; LERNER, H. R. Physiological adaptation of plants to environmental stresses, in: M. Pessarakli (Ed.), *Handbook of Plant and Crop Physiology*, Marcel Dekker: New York, p. 557–625, 1995.
3. AN, J; ZHOU, Q; SUN, Y; XU, Z. Ecotoxicological effects of typical personal care products on seed germination and seedling development of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Chemosphere*. V.76, pp. 1428–1434, 2009.
4. ANGLADA, A., URTIAGA, A., ORTIZ. Pilot scale performance of the electrooxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environmental Science & Technology*. v.43, pp. 2035–2040, 2009.
5. APHA. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 19th ed. AWWA: Washington. 1995.
6. ARAÚJO, A. S. F; MONTEIRO, R. T. R. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. *Scientia Agricola* Piracicaba Brazil. v. 62, pp. 286–290, 2005.
7. BIALOWIEC, A; RANDERSON, P.F. Phytotoxicity of landfill leachate on willow – *Salix amygdalina* L. *Waste Management*, v. 30, pp. 1587–1593, 2010.
8. BRADFORD, K. J. Water relations in seed germination, In: J. Kigel, G. Galili (Eds.), *Seed Development and Germination*, Marcel Dekker, New York: pp. 351–95, 1995.
9. CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Ammonium Removal from Landfill Leachate by Anodic Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, pp. 715 – 719, 2007.
10. ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, pp.1034–1042, 2002
11. KURNIAWAN, T.A; LO, W; CHAN, G.Y.S. Radicals-Catalyzed Oxidation Reactions for Degradation of Recalcitrant Compounds from Landfill Leachate. *Chemical Engineering Journal*. v.125, pp.35–57, 2006
12. LAMHAMDI, M; BAKRIM, A; AARAB, A; LAFONT, R; SAYAH, F. Lead Phytotoxicity on Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seed Germination and Seedlings Growth. *Comptes Rendus Biologies*. v. 334, pp. 118-126, 2011.
13. LI, H. SANG, N. Effect of landfill leachate on cell cycle, micronucleus, and sister chromatid exchange in *Triticum aestivum*. *Journal of Hazardous Materials*, n. 155, pp. 10–16, 2008.
14. LIU, D; JIANG, W; GAO, X. Effects of cadmium on root growth, cell division and nucleoli in root tip cells of garlic. *Biology Plant*. v.47, pp. 79–83, 2003.
15. LEVY, J.S.; TAYLOR, B.R. Effects of Pulp Mill Solids and Three Composts on Early Growth of Tomatoes. *Bioresource Technology*. v. 89, pp.297-305, 2003.
16. MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electro-degradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere*, v.58, p.41-46, 2005.
17. MORALES, C.G. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Cidade do México: *IMTA*, pp. 142, 2004.
18. NEAMTU, M., YEDILER, A., SIMINICEANU, I., MACOVEANU, M., KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes a comparative study. *Dyes and Pigments*. V. 60, pp. 61–68, 2004
19. SANG, N; LI, G. Genotoxicity of Municipal Landfill Leachate on Root Tips of *Vicia faba*. *Mutation Research* n. 560, pp. 159–165, 2004.
20. SAURABH CHANDRA, L. K. S.; CHAUHANA, R. C.; MURTHY, P. N.; SAXENA, P.N.; PANDEC, S. K.; GUPTA, T. Comparative biomonitoring of leachates from hazardous solid waste of two industries using *Allium* test. *Science of the Total Environment*. v.347, p.46-52, 2005.
21. TAM, N.F.Y.; TIQUIA, S.M. Assessing toxicity of spent sawdust pig-litter using seed germination technique. *Resources Conservation and Recycling*. v.11, pp.261-274, 1994.
22. USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms*. Fourth Edition, 2002. <Disponível em: <http://www.epa.gov/ost/wet/disk3/ctf.pdf>>. Acessado em 12/04/2010
23. USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Ecological Effects Test Guidelines: OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test*. April 1996.
24. ZALTAUSKAITE, J., CYPATE, A. Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants. *Environmental Research, Engineering and Management*. v.46. n.4. pp. 42-47. 2008.
25. WANG, W; WILLIAMS, J. M. Screening and Biomonitoring of Industrial Effluents Using Phytotoxicity Tests. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, pp. 645-652, 1988.