

III-038 - AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Aline Roberta de Pauli⁽¹⁾

Graduação em Engenharia Química, mestre e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste).

Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones⁽²⁾

Professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Graduação em Física pela Universidade Nacional de Engenharia, Lima-Peru. Doutor em Física Nuclear pela Universidade de São Paulo (USP), em 1996. Pós-Doutor em Física Nuclear Aplicada pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Isabella Cristina Dall'Oglio⁽³⁾

Graduação em Engenharia Química e mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná Unioeste.

Daniela Estelita Goes Trigueros⁽⁴⁾

Professora da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Graduada e mestre em Engenharia Química e pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Aparecido Nivaldo Módenes⁽⁵⁾

Professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Graduado e mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

Endereço⁽¹⁾: Rua da Faculdade, 645 – Jardim La Salle - Toledo - PR - CEP: 85903-000 – Brasil - Tel: +55 (45) 3379-7094 - e-mail: alinedepauli@hotmail.com.

RESUMO

Neste trabalho, a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário (LAS), tratado pelo processo de eletrocoagulação (EC), foi avaliada utilizando bioindicadores. O LAS bruto e o tratado pela técnica EC nas condições de pH 7,82, corrente elétrica de 4,5 A e tempos de eletrólise na faixa de 0 a 180 min, foram caracterizados quanto aos parâmetros físico-químicos e elementares. Como bioindicadores de toxicidade foram utilizados cistos de *Artemia salina* e sementes de *Lactuca sativa*. Na primeira avaliação da toxicidade dos LAS tratados em diferentes tempos de eletrólise, foram empregadas populações de 10 larvas de *Artemia salina*, em triplicata, considerando as frações de 20 a 100% de efluente, incluindo os de controle. Como segunda avaliação da toxicidade, foram empregados conjuntos de 20 sementes de *Lactuca sativa*, distribuídas em papel filtro embebido de efluente tratado diluído nas porcentagens de 1, 3, 10, 30 %, incluindo os de controle, em triplicata, e incubadas a 22 ± 2 °C pelo período de 5 dias. Para ambos os testes foi estimada a concentração letal média (CL₅₀). Em ambos os ensaios a CL₅₀ se encontra na faixa de frações de 30-35% para os tempos de eletrólise acima de 60 min, porém com elevada mortalidade abaixo destes tempos. Isto quer dizer que é suficiente uma diluição de 30-35 % para matar ainda 50% das populações, requerendo portanto uma remoção dos outros 70% dos poluentes residuais no LAS tratados pela EC. Conclui-se assim, a necessidade de se construir um sistema de tratamento de LAS, tendo a EC como um dos processos, e outro processo para fazer o polimento final.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrocoagulação, lixiviado, toxicidade, *Artemia salina*, *Lactuca sativa*.

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas ambientais causados pela urbanização diz respeito ao descarte de resíduos sólidos urbanos (RENOU et al., 2008), sendo a deposição destes resíduos em aterros sanitários, uma prática comum em grandes cidades (ABRELPE, 2011), com a conseqüente geração de grandes volumes de efluentes, decorrente da decomposição dos produtos orgânicos e inorgânicos que são transportados pela percolação da água da chuva, chamado de lixiviado de aterro sanitário (LAS). O LAS se caracteriza, em geral, por possuir cor escura e odor desagradável, sendo altamente tóxico e tendo elevado potencial poluidor tanto de águas superficiais como subterrâneas. Antes dos lixiviados serem liberados em corpos hídricos, há a exigência do

tratamento correto para minimizar os impactos ambientais como reportado por Baun *et al.* (2003) e posteriormente por Foul *et al.* (2009). Cada tipo de aterro sanitário, com sua variada composição de resíduos sólidos, gera característicos LAS, sendo, em geral, de composição variável com elevadas concentrações de materiais recalcitrantes e, portanto, dificultando seu descarte (LABANOWSKI *et al.*, 2010). Entre os grupos de poluentes encontram-se hidrocarbonetos aromáticos, ácidos, ésteres, álcoois, amidas, assim como nitrogênio amoniacal e metais pesados, tal como foi verificado por Deguchi *et al.* (2007).

Como sistemas de remoção dos poluentes contidos nos LAS, muitas tecnologias não convencionais foram propostas, tais como os processos de oxidação avançada, processos de filtração por membranas, processos biológicos e métodos de coagulação-floculação (ILHAN *et al.*, 2008). Alguns desses métodos podem apresentar redução da eficiência de tratamento e aumento dos custos devido as características do lixiviado, dessa forma, foram desenvolvidos processos com o propósito de amenizar este problema, destacando-se entre eles os métodos eletroquímicos. O método da eletrocoagulação (EC) é considerado como uma técnica simples de remoção de poluentes orgânicos e de fácil operação (KABUK *et al.*, 2014) e recomendado por Li *et al.* (2011). Apesar desta técnica possuir elevada eficácia e viabilidade como alternativa no tratamento de lixiviado (SHIVAYOGIMATH & WATAWATI, 2014), há a possibilidade de ainda haver poluentes recalcitrantes que podem tornar os LAS tratados ambientalmente inadequados para seus descartes em corpos de águas, requerendo uma avaliação previa do grau de toxicidade perante colônias de organismos vivos, presentes nos diferentes compartimentos do ambiente aquático.

A avaliação da toxicidade dos LAS é tradicionalmente baseada em análises físico-químicas, como reportado por Klauck *et al.* (2015). Entretanto, os resultados dessas análises têm pouca sensibilidade de refletir o real efeito dos valores reduzidos destes parâmetros sobre a ameaça real perante a biota e fauna. Em outras palavras, as características físico-químicas, como método indireto que permita estabelecer o grau de toxicidade, não discernem isolada e corretamente entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente aquático, requerendo de métodos diretos para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes. Métodos diretos, baseados em bioensaios, foram propostos por Sobrero & Ronco (2004). Tais ensaios destacam-se como uma ferramenta auxiliar na avaliação do impacto de efluentes quando descartados em ambientes aquáticos (CETESB, 1990; PALÁCIO *et al.*, 2012). Em contraposição das análises físico-químicas, a aplicação de bioensaios, como estimativa de obtenção do grau de toxicidade, integra os efeitos biológicos de todos os compostos presentes e outros fatores, tais como a biodisponibilidade e interações com toxicantes (ŽALTAUSKAITĖ & ČYPAITĖ, 2008). Na avaliação do bioensaio, emprega-se comumente como parâmetro indicador a concentração letal média (CL₅₀), reportando-se ainda que os efeitos toxicológicos persistentes por longo tempo se traduzem como efeitos crônicos ou subletais e podem abranger parte ou todo o ciclo de vida dos organismos (CETESB, 1990; PALÁCIO *et al.*, 2012).

Entre os variados bioensaios existentes, cujo objetivo é avaliar a sensibilidade das substâncias tóxicas em meio aquático, encontram-se algumas plantas e microcrustáceos, como a *Lactuca sativa* e a *Artemia salina*, respectivamente. Os cistos eclodidos de *A. salina* destacam-se como organismo de resposta, pois são de baixo custo e facilmente encontrados no comércio, além de permanecerem viáveis por anos no estado seco (MEYER *et al.*, 1982). Svensson *et al.* (2005) consideram eficaz o uso de *A. salina* na avaliação da toxicidade de LAS. Por outro lado, as sementes de *L. sativa* são indicadas pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos na determinação de efeitos ecológicos de substâncias tóxicas (USEPA, 1996), assim como possui recomendação de outras organizações para testes de toxicidade padrão (OECD, 2003). Klauck *et al.* (2015) consideram que a espécie *L. sativa* pode ser efetivamente utilizada na avaliação da toxicidade dos LAS. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a toxicidade do LAS do município de Cascavel - PR, tratado pelo processo da eletrocoagulação, utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina* como bioindicadores. A partir de testes preliminares e aplicação de um planejamento experimental 3³ para o tratamento de LAS pelo processo EC, foi encontrada a melhor condição operacional do reator EC, além de obter dados cinéticos. A eficiência do tratamento pelo processo EC foi aferida pela porcentagem de remoção dos parâmetros de resposta demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH₃), turbidez e cor, bem como da sua composição elementar por técnica espectrométrica. O grau de toxicidade para cada tratamento foi inferido pela determinação estatística da CL₅₀.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e preservação do lixiviado

O aterro sanitário municipal de Cascavel, Paraná (Brasil) está localizado na zona rural do município, constituído pela área de 23 hectares, sendo utilizado como forma de deposição e tratamento de resíduos (FRIGO *et al.*, 2013). Foram coletadas amostras de LAS em recipientes de 50 litros. As amostras foram preservadas sob refrigeração a 4°C, conforme metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 2005). Foram medidos, *in loco*, os parâmetros temperatura, pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica utilizando um medidor multiparâmetros (Hanna, modelo HI 9828).

Caracterização do lixiviado

Como indicadores de eficiência do tratamento do LAS pela técnica EC, empregou-se os parâmetros de DQO, DBO, cor, turbidez, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e ferro. Esses parâmetros permitem estimar a eficiência do processo de remoção de poluentes logo após os tratamentos de EC dos LAS.

Para a determinação da quantidade de carbono orgânico e inorgânico, as amostras foram diluídas e filtradas em membrana de 0,45 µm. A quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono inorgânico dissolvido (CID) foram medidos num analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, modelo TOC-L) equipado com um mostrador OCT-L.

Entre os parâmetros físico-químicos, seguindo as análises descritas pelo Standard Methods (APHA, 2005), determinou-se a DQO pelo método do refluxo fechado. A DBO foi medida pelo método respirométrico. A análise de nitrogênio amoniacal foi realizada utilizando o método do Fenato. A turbidez foi determinada utilizando turbidímetro (Tecnal, modelo TB1000) com medição na faixa de 0 a 1000 NTU e análises de cor foram realizadas pelo método Pt-Co baseado em uma curva de calibração.

Utilizando o espectrômetro TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX) e aplicando o método do padrão interno, foram feitas as determinações das concentrações elementares em solução aquosa. Como porta-amostra, utilizaram-se discos refletores de quartzo (30 mm de diâmetro, 3mm), previamente limpos. Uma alíquota de 5 µL de uma solução de silicone foi depositada no centro do porta-amostra que após seca permitiu concentrar qualquer gota aquosa no centro de sua superfície. Em um volume de 950 µL de amostra de LAS (tratadas ou não tratadas) foram adicionados 50 µL da solução padrão de gálio (1,0 g L⁻¹), perfazendo uma concentração final de 50 mg L⁻¹ de gálio. Alíquotas de 5 µL foram depositadas no centro dos discos refletores. Os porta-amostras contendo as amostras foram secos em ambiente isento de contaminantes pelo período de 24 horas, formando-se uma camada muito fina, para posteriormente serem colocados no automostrador do equipamento S2 PICOFOX. Todas as medidas de TXRF foram feitas em triplicatas com tempo de análise de 250 s.

Tratamento do lixiviado por EC

Foi construído um reator de eletrocoagulação com volume efetivo de um litro, constituído de um sistema de seis placas de alumínio paralelas e equidistantes em 2 cm, totalizando uma área efetiva de placa de 350 cm² conectado a uma fonte de corrente contínua com tensões máximas de 30 V e correntes de até 10 A (Instrutemp DC Power Supply, modelo FA 1030). A partir de testes preliminares, planejamento experimental e considerando variações de corrente de 1,5 a 4,5 A, foi obtida a melhor intensidade de corrente de 4,5 A com as amostras de LAS tratadas em seu pH natural de 7,82.

Utilizando os tempos de eletrólise de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120 e 180 minutos, foram obtidos os dados da cinética de tratamento do LAS pela técnica EC.

Testes de toxicidade

Embora tenha se alcançado remoções de poluentes do LAS através do processo EC, alguns compostos tóxicos podem permanecer e outros se formar ao longo do tratamento, trazendo consigo certo grau de toxicidade. Para isso, realizaram-se bioensaios para avaliar a toxicidade dos LAS tratados, utilizando como bioindicadores o microcrustáceo *Artemia salina* e sementes de *Lactuca sativa* – alface.

- Bioensaio com *Artemia salina*

Seguindo a metodologia descrita por Meyer et al. (1982), os cistos de *Artemia salina*, foram eclodidos em uma solução nutritiva, sendo o tempo necessário para a eclosão de 48 horas. O LAS não tratado e os tratados foram avaliados nas diluições de 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, em triplicata para cada condição. Na realização do bioteste foram depositadas 10 larvas de *A. salina* em tubos de ensaio contendo 5 mL da diluição, os quais foram posteriormente mantidos sob a presença de luz em ambiente isento de contaminantes pelo período de 24 horas. Foi registrado o número de *Artemias* vivas em cada solução e estimou-se a concentração letal média (CL₅₀), utilizando o software Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5 (HAMILTON & RUSSO, 1977).

- Bioensaio com *Lactuca sativa*

O ensaio foi conduzido utilizando sementes de alface com potencial de germinação de 95%, sendo baseado na metodologia descrita em Sobrero & Ronco (2004). Para tanto, papéis de filtro qualitativo depositados sobre placas de Petri foram embebidos com alíquotas de 4 mL das diluições nas proporções de 1%, 3%, 10%, 30% e 100% de efluente. Em cada placa 20 sementes de alface foram acondicionadas sobre o papel de filtro sendo uniformemente distribuídas, devidamente fechadas e incubadas (incubadora SOLAB, modelo SL 200) na ausência de luz à 22 ± 2°C pelo período de 120 horas. O teste foi realizado em triplicata para cada condição. Após a incubação foi verificada a germinação, medindo-se as raízes e radículas.

Após os bioensaios, foram feitos os registros de: média de sementes germinadas nas amostras (N_{germ}), número total de sementes (N_{seme}), número de sementes no controle (N_{cont}), média do comprimento da raiz nas sementes germinadas (CR_{germ}), média do comprimento da raiz no controle (CR_{cont}), média de crescimento das radículas na amostra (MCR_{dA}), média de crescimento das radículas no controle negativo (MCR_{dC}), média de crescimento das raízes na amostra (MCR_{zA}) e média de crescimento das raízes no controle negativo (MCR_{zC}). A partir destes registros, estimaram-se o percentual de germinação relativa ao controle para cada diluição (%GR), o índice de germinação (IG), a germinação absoluta (GA) e os percentuais de inibição de crescimento relativo as raízes (% ICRR_z) e das radículas (% ICRR_d), conforme as Equações 1-5. O valor da concentração letal média (CL₅₀) para o bioteste com as sementes de *L. sativa* foi estimado utilizando o software Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5 (HAMILTON & RUSSO, 1977).

$$\%GR = \frac{NSGA}{NSGC} \quad \text{equação (1)}$$

$$GA = \frac{N_{germ}}{N_{seme}} \quad \text{equação (2)}$$

$$IG = \frac{N_{germ}}{N_{cont}} \times \frac{CR_{germ}}{CR_{cont}} \quad \text{equação (3)}$$

$$\%ICRR_z = \frac{MCR_{zC} - MCR_{zA}}{MCR_{zC}} \quad \text{equação (4)}$$

$$\%ICRR_d = \frac{MCR_{dC} - MCR_{dA}}{MCR_{dC}} \quad \text{equação (5)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do lixiviado

A caracterização determinou uma concentração de DQO da ordem de 6,5 g O₂ L⁻¹ assim como uma DBO de 3,0 g O₂ L⁻¹ e concentração de carbono orgânico dissolvido de 2 g C L⁻¹, evidenciando um elevado índice de matéria orgânica no efluente bruto. A concentração de nitrogênio amoniacal e carbono inorgânico dissolvido apresentaram-se nas concentrações de 1,2 g N-NH₃ L⁻¹ e 1,1 g C L⁻¹ e a alcalinidade do efluente bruto foi da ordem de 6,4 g CaCO₃ L⁻¹. O desvio padrão das medidas de DQO, DBO, nitrogênio amoniacal e carbono orgânico e inorgânico não foi maior que 10%. A concentração de nitrogênio amoniacal permitida pela legislação brasileira segundo a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 para descarte é de 20 mg N-NH₃ L⁻¹

(CONAMA, 2011), ou seja, destaca-se que a presença de amônia no efluente se encontra acentuadamente acima do permitido.

Entre os elementos químicos identificados pela técnica de TXRF, o ferro apresentou concentração da ordem de 50 mg Fe L^{-1} , sendo que o limite máximo permitido pela legislação brasileira segundo a Resolução nº 430 para descarte é de 15 mg Fe L^{-1} (CONAMA, 2011).

Além disso, oxigênio dissolvido e pH apresentaram os resultados de $0,32 \text{ mg L}^{-1}$ e 7,82, respectivamente. Espinoza-Quiñones *et al.* (2012) reportaram que os processos de EC são fortemente dependentes do pH do efluente. Li *et al.* (2011) acrescentam que a remoção de matéria orgânica se torna mais eficiente em valores de pH próximos a 7,0. A condutividade elétrica da solução é um parâmetro importante como observado por Chou *et al.* (2009). No caso do LAS empregado neste trabalho verificou-se a condutividade de $14,17 \text{ mS cm}^{-1}$, considerando-se assim que este parâmetro favoreceu o tratamento do LAS pelo processo de EC.

Efeito do tempo de eletrólise na remoção de poluentes

Após ser aplicado o processo de EC na melhor condição de corrente (4,5 A) e em seu pH natural de 7,82, observou-se um perfil acentuado na remoção de turbidez, cor, ferro e CID em função do tempo, como mostrado na Figura 1.

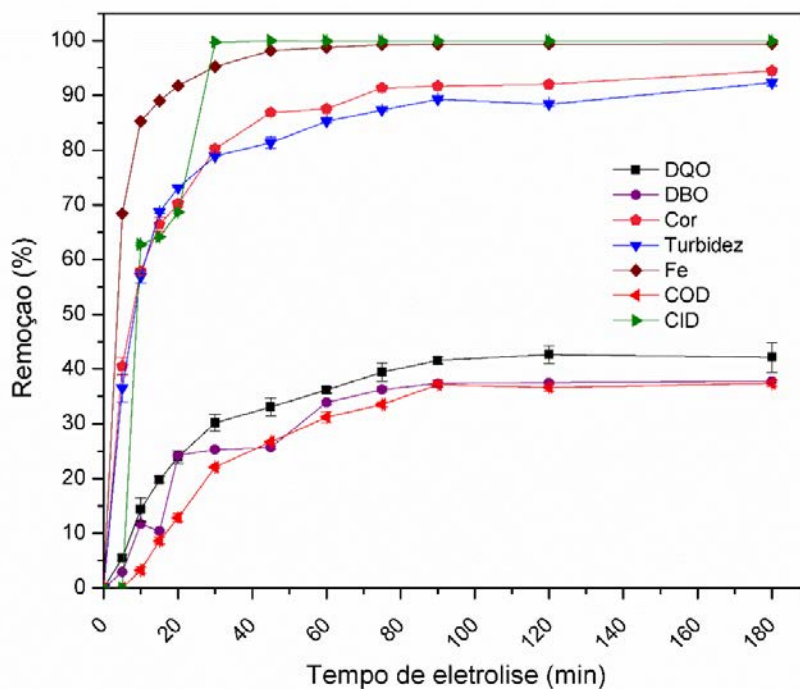


Figura 1: Perfis de remoção de DQO, DBO, cor, turbidez, ferro, carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido após a aplicação da técnica de eletrocoagulação em tempo de eletrólise de 0 a 180 min.

Além disso, na Figura 1 foram observadas menores reduções de DQO, DBO e COD como função do tempo (especialmente em tempos menores que 20 minutos), sendo que houve uma máxima remoção destes parâmetros em torno de 30-40%. Tal fato ocorre devido possivelmente à falta de um agente oxidante que permita acelerar a degradação da matéria orgânica. Tais valores residuais (60% da DQO, DBO e COD iniciais) comprometem a qualidade do LAS tratados para um possível despejo em corpos de águas, podendo deixá-los ainda muito tóxicos e conseqüentemente não adequado para descarte em corpos hídricos. Tais valores residuais de DQO, DBO e COD justificaram a necessidade de uma avaliação da toxicidade remanescente.

Bioensaios de toxicidade

A partir dos dados de mortalidade das *Artemias salinas* em diferentes diluições, estimou-se a concentração letal média (CL₅₀) e seu respectivo intervalo de confiança (95%), como mostrado na Tabela 1. Além disso, um parâmetro que pode influenciar na toxicidade do efluente é a amônia, já que seu limite máximo para descarte segundo a legislação apresenta-se em 20 mg N-NH₃ L⁻¹ e também é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Comportamento da toxicidade do lixiviado tratado por eletrocoagulação nas diferentes diluições e tempos de eletrólise, empregando a *Artemia salina*.

Tempo (min)	Amônia (mg L ⁻¹)	Frações de lixiviado (% V/V)					CL ₅₀ (% V/V)	Intervalo de Confiança (95%)
		20	40	60	80	100		
0	1221	30/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
5	1182	20/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
10	1275	17/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
15	962	13/30	30/30	30/30	30/30	30/30	21,7	NA
20	1042	10/30	30/30	30/30	30/30	30/30	23,8	NA
30	1073	8/30	28/30	30/30	30/30	30/30	25,5	22-29
45	937	4/30	30/30	30/30	30/30	30/30	26,8	NA
60	735	6/30	21/30	30/30	30/30	30/30	30,3	26-35
75	938	3/30	29/30	30/30	30/30	30/30	27,5	26-29
90	643	4/30	20/30	30/30	30/30	30/30	32,1	28-36
120	721	3/30	21/30	30/30	30/30	30/30	31,9	28-36
180	731	1/30	25/30	30/30	30/30	30/30	30,4	28-33

*NA: não avaliado. Amostras onde a mortalidade ultrapassa 50% da população, não sendo possível avaliar a concentração letal média e/ou intervalo de confiança.

Os primeiros tempos de tratamento não foram avaliados quanto a concentração letal média, pois mais de 50% dos organismos não resistiram às condições tóxicas apresentadas pelo meio. O LAS bruto é muito tóxico como evidenciado pela total mortalidade (100%) das larvas de *Artemia salina*.

Observando os dados da Tabela 1, verifica-se que com o aumento do tempo de tratamento por eletrocoagulação há redução da toxicidade. Os resultados da CL₅₀ se mostram semelhantes (≈30%) para os tempos de tratamento acima de 60 min., significando que há necessidade de ainda remover 70% da quantidade de poluentes do efluente tratado pela EC para reduzir drasticamente a toxicidade de 100 para 50%. Dessa forma, outros processos de tratamento podem ser integrados para se obter uma queda mais acentuada na toxicidade, removendo principalmente a matéria orgânica, incluindo a elevada quantidade de amônia residual.

Uma redução da toxicidade pouco significativa foi observada com os efeitos letais ainda presentes, visto que em tais características do LAS tratado as *Artemias* não sobreviveram. A concentração letal média pode ser relacionada diretamente com a presença de amônia no efluente (determinada a partir da análise de nitrogênio amoniacal, cuja concentração de amônia apresenta-se na Tabela 1).

A presença de amônia é um dos fatores que impede que o efluente tratado tenha despejo direto em corpos hídricos, após a eletrólise. Dave e Nilsson (2005) concluíram que a toxicidade aguda do LAS é atribuída as altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Manenti *et al.* (2014), sugere que os compostos recalcitrantes intermediários formados pelo processo de eletrocoagulação sejam os possíveis responsáveis pelos resultados negativos, ou seja, a solução foi completamente letal no efluente não tratado e nos tempos iniciais de tratamento, principalmente nas concentrações de 20-100%. Mas como já citado anteriormente, conforme o processo de EC evoluiu, um decaimento na mortalidade foi observado, podendo-se dizer que uma parte da toxicidade foi eliminada.

Os testes de toxicidade, baseados na germinação e crescimento da raiz, foram propostos por agências governamentais como parte da avaliação da potencial contaminação de efluentes dispostos no meio ambiente

(USEPA, 1996). Entre os possíveis contaminantes ao meio ambiente, amônia, ácidos orgânicos voláteis, metais pesados e conteúdos salinos podem causar efeitos nocivos no crescimento das plantas, inibindo a germinação das sementes ou o crescimento da raiz (VARNERO et al., 2007).

Os resultados encontrados para os testes de toxicidade com sementes de alface são apresentados na Tabela 2, que apresenta o comportamento da toxicidade empregando a *Lactuca sativa* como bioindicador, assim como os índices de germinação e a germinação absoluta.

Tabela 2: Comportamento da toxicidade do lixiviado tratado por eletrocoagulação nas diferentes diluições e tempos de eletrólise, empregando a *Lactuca sativa*.

Tempo de eletrólise (min)	Frações de lixiviado (% v/v)										CL ₅₀	Intervalo de Confiança (95%)
	1		3		10		30		100			
	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG		
0	100,0	129,6	100,0	126,4	100,0	23,5	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	NA
5	100,0	142,1	100,0	136,4	100,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	NA
10	100,0	147,4	100,0	113,6	100,0	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	NA
15	100,0	96,0	100,0	106,3	100,0	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	NA
20	100,0	54,2	100,0	46,4	100,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	17,3	NA
30	100,0	105,3	100,0	103,3	100,0	5,5	15,0	0,1	0,0	0,0	20,6	17-25
45	100,0	83,9	100,0	90,9	100,0	5,7	15,0	0,1	0,0	0,0	20,6	17-25
60	100,0	110,8	100,0	46,4	100,0	4,6	35,0	0,6	0,0	0,0	25,9	20-33
75	100,0	97,2	100,0	89,1	100,0	26,4	45,0	0,9	0,0	0,0	29,1	23-38
90	100,0	76,1	100,0	64,9	100,0	32,7	50,0	1,1	0,0	0,0	30,8	24-40
120	100,0	105,1	100,0	80,9	100,0	43,2	65,0	1,9	0,0	0,0	36,6	29-47
180	100,0	56,6	100,0	68,6	100,0	14,2	65,0	1,9	0,0	0,0	36,6	29-47

*NA: não avaliado. Amostras onde não foi possível avaliar o intervalo de confiança.

De modo análogo ao bioensaio empregando a *Artemia salina*, há uma semelhança entre as concentrações letais médias a partir de certo tempo de tratamento. A partir do tempo de eletrólise de 60 minutos, a concentração letal média mostrou-se de aproximadamente 30%. Para as sementes de alface foram verificados efeitos letais e subletais, como a inibição do crescimento das raízes. Verifica-se que as amostras mais diluídas tiveram um menor índice de letalidade devido a menor concentração de agentes tóxicos. Nas concentrações de 100% do LAS não houve germinação para nenhum dos tempos de tratamento estudado, como reportado também por Zamora & Garcia (2013), que em seu trabalho observaram que a não germinação da *L. sativa* ocorreu nas concentrações mais altas de efluente. Em alguns casos houve maior crescimento da raiz na amostra do que no controle. Verifica-se que com o aumento do tempo de tratamento, há também aumento da CL₅₀, indicando redução da toxicidade. Outro indicador dessa característica é que somente a partir do tempo de 30 minutos de tratamento, ocorreu germinação nas concentrações de 30%. No último tempo de eletrólise estudado é possível observar um aumento dos efeitos subletais, já que o índice de germinação foi menor do que o valor encontrado para o efluente sem tratamento. Uma possível causa para esse efeito é a formação de compostos intermediários que causam aumento de alguns efeitos tóxicos no meio. Entre esses compostos pode-se citar a presença de compostos organoclorados, como as cloraminas, já que existe uma concentração considerável de cloro no efluente, na ordem de 1 g L⁻¹ (determinada por meio da técnica TXRF). Como reportado por Anglada *et al.* (2011) e Bashir *et al.* (2013) compostos organoclorados são produzidos pela reação do radical cloro com altas concentrações de matéria orgânica dissolvida e amônia, o que aumenta a toxicidade do efluente e segundo os autores, as cloroaminas, que possuem natureza volátil, estão entre os principais organoclorados causadores de toxicidade no lixiviado.

Uma forma de avaliar a toxicidade empregando *L. sativa* é observar a germinação relativa para as sementes, como apresentado na Figura 3(a), onde podem ser observados os efeitos do tempo de eletrólise e da diluição da amostra (fração de efluente). Nas amostras nas quais houve germinação foi possível calcular os percentuais de inibição de crescimento das raízes e radículas das plântulas de alface. As Figuras 3(b) e 3(c) ilustram o comportamento observado.

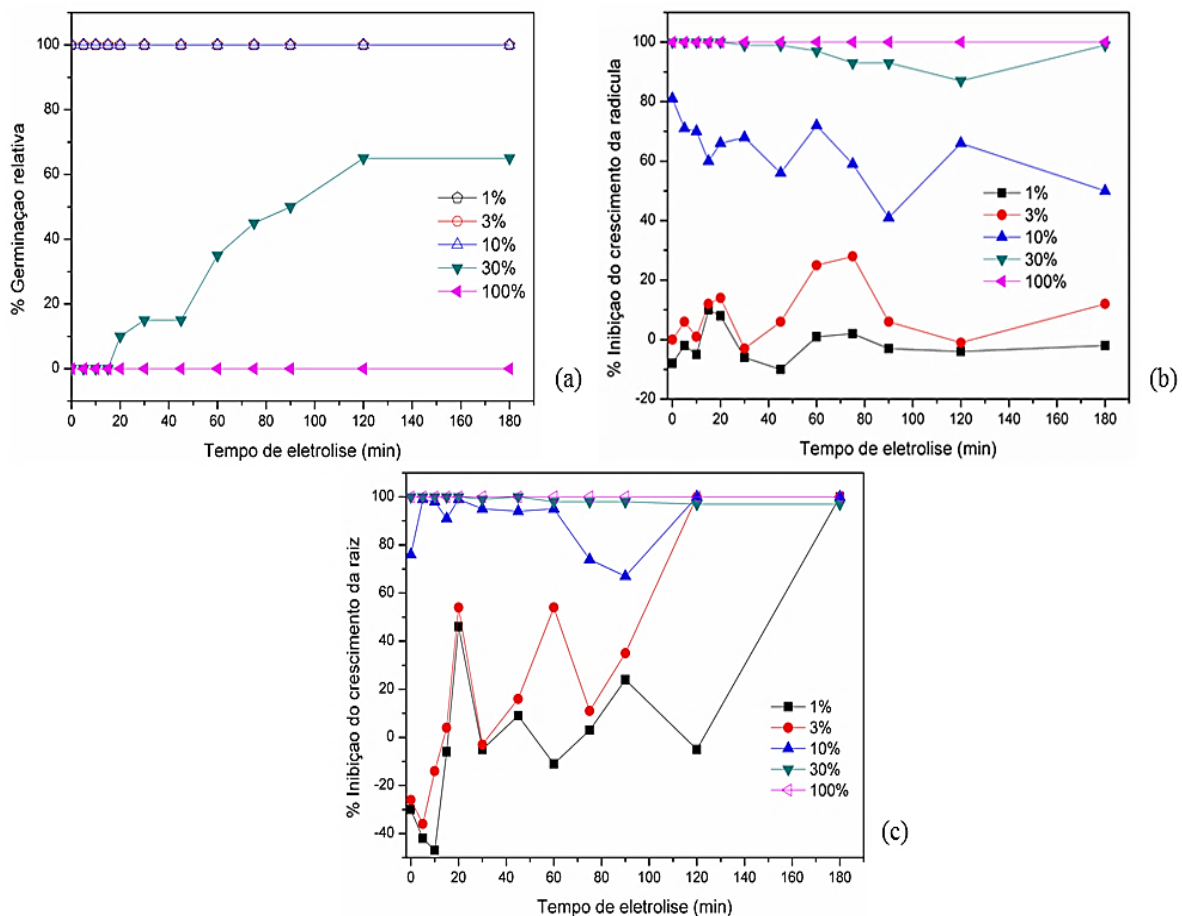


Figura 2: (a) Germinação relativa ao controle negativo em função do tempo de eletrólise; (b) Inibição do crescimento da radícula relativo ao controle negativo em função do tempo de eletrólise e (c) Inibição do crescimento da raiz relativo ao controle negativo em função do tempo de eletrólise.

O potencial de germinação foi maior nas amostras mais diluídas (menor fração de efluente), uma vez que a quantidade de substâncias tóxicas reduz com o aumento da diluição. As amostras sem diluição apresentam elevado efeito de letalidade. Nas amostras com 30% ou mais de LAS ou efluente, observou-se que o tempo de eletrólise reduz a toxicidade de forma eficiente, já que a germinação aumenta e se torna presente a partir do tempo de tratamento de 20 minutos. As sementes de alface necessitam de eletrólitos para germinarem e se desenvolverem e estes encontram-se em maior quantidade quando a fração de efluente é menor e a de água dura (solução nutriente) maior, concordando com o comportamento observado.

O comportamento da inibição das raízes e radículas em relação ao controle se mostra contrário ao avaliado quanto a germinação relativa, já que é possível observar que nas menores frações de efluente a inibição cresce com o tempo de eletrólise. Como citado anteriormente, uma possível causa desse efeito é a formação de compostos intermediários durante o tratamento, que vem a aumentar os efeitos tóxicos no meio, inibindo o crescimento das raízes e radículas.

Apesar da redução da toxicidade ter sido observada, quando aplicada como um processo único, a eletrocoagulação não se mostra eficiente para remoção de todos os poluentes de lixiviado, já que não há redução completa de poluentes orgânicos e da toxicidade. Marian *et al.* (2010) concordam que o lixiviado é tão difícil de tratar, que diferentes combinações de tratamentos são requeridas e não apenas a aplicação de um único método. Dessa forma, empregando a EC como um processo integrado a um tratamento biológico, por exemplo, utilizando para isso os tempos em que há decréscimo da toxicidade, poderia se reduzir ainda mais a quantidade de poluentes causadores da toxicidade elevada do LAS tratado.

CONCLUSÕES

O processo de EC é um tratamento propício na obtenção de uma boa remoção na matéria orgânica e inorgânica como observado pelas análises de DQO, DBO, COD, CID, cor e turbidez, e de ferro dissolvido. A utilização de diferentes organismos para avaliar a toxicidade do efluente evidencia a sensibilidade particular de cada organismo num dado meio. O tratamento por eletrocoagulação reduz a toxicidade do lixiviado em tempos de tratamento maiores, porém, quando considerado o LAS tratado em concentrações maiores e em tempos menores de eletrólise verifica-se que existem características letais ainda presentes. Isso pode ter se dado pela presença de compostos recalcitrantes e conversão de alguns compostos orgânicos em suas formas mais tóxicas. Ao comparar a toxicidade do LAS tratado com o bruto observa-se a redução da mortalidade. Empregando a alface como bioindicador observa-se um comportamento semelhante à toxicidade empregando a *Artemia*. No caso da alface, a presença de eletrólitos nas frações de efluente menores influencia na maior germinação relativa observada. Propõe-se a integração de um processo biológico ao sistema de tratamento do LAS, após a eletrólise, no intuito de aumentar a redução da toxicidade e da matéria orgânica presente no LAS tratado, uma vez que com a redução da toxicidade, um processo de tratamento biológico poderia ser mais eficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil*. v. 1. São Paulo: ABRELPE, p. 186. 2011.
2. ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. *Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products*. *Water Research*, v. 45, p. 828-838. 2011.
3. APHA - American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington: APHA, p. 1220. 2005.
4. BASHIR, M. J. K.; AZIZ, H. A.; AZIZ, S. Q.; ABU AMR, S. S. *An overview of electrooxidation processes performance in stabilized landfill leachate treatment*. *Desalination Water Treatment*, v. 51, p. 2170-2184. 2013.
5. BAUN, A.; REITZEL, L. A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. L. *Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark)*. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 65, n. 3-4, p. 269-291. 2003.
6. CETESB - COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB, 1990.
7. CHOU, W. L.; WANG, C. T.; CHANG, S. Y. *Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1200-1207. 2009.
8. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n. 430. 2011.
9. DAVE, G.; NILSSON, E. *Increased reproductive toxicity of landfill leachate after degradation was caused by nitrite*. *Aquatic Toxicology*, v. 73, n. 1, p. 11–30. 2005.
10. DEGUCHI, Y.; TOYOIZUMI, T.; MASUDA S. *Evaluation of mutagenic activities of leachates in landfill sites by micronucleus test and comet assay using goldfish*. *Mutation Research*, v. 627, n. 2, p. 178–185. 2007.
11. ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E.; BORBA, C.E.; ABUGDERAH, M. M.; KROUMOV, A. D. *Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology*. *Separation Science and Technology*, v. 47, n. 5, p. 688-699. 2012.
12. FOUL, A.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; HUNG, Y. T. *Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies*. *Waste Management*. New York, v. 44, n. 4, p. 282-298. 2009.
13. FRIGO, J.; PAPANI, F. G.; SCHENATTO, K.; MERCANTE, E. *Identificação de áreas aptas à implantação de aterro sanitário no município de Cascavel -PR*. *Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR*. Foz do Iguaçu, Brasil, p. 4518-4252. 2013.
14. HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON R.V. *Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays*. *Environmental Science & Technology*. v. 11, p. 714–719. 1977.

15. ILHAN, F.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M. T. *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 381-389. 2008.
16. JOHNSON, I.; HUTCHINGS, M.; BENSTEAD, R.; THAIN, J.; AND WHITEHOUSE, P. *Bioassay selection, experimental design and quality control/assurance for use in effluent assessment and control. Ecotoxicology*, v. 13, p. 437-447. 2004.
17. KABUK, H. A.; ILHAN, F.; AVSAR, Y.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M. T. *Investigation of Leachate Treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. Clean Soil, Air, Water*, v. 42, n.5, p. 571-577. 2014.
18. KLAUCK, C. R.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. A. *Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. Brazilian Journal of Biology*, v. 75, n. 2, p. 57-62. 2015.
19. LABANOWSKI, L.; PALLIER, V.; FEUILLADE-CATHALIFAUD, G. *Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. Journal of Hazardous Materials*, v. 179, P. 166-172. 2010.
20. LI, X.; SONG, J.; GUO, J.; WANG, Z.; FENG, Q. *Landfill leachate treatment using electrocoagulation. Procedia Environmental Sciences*, v. 10, p. 1159 – 1164. 2011.
21. MARIAN, T. L.; NGHIEM, D. *Landfill Leachate Treatment Using Hybrid Coagulation-Nanofiltration Processes. Desalination*, v. 250, p. 677-681. 2010.
22. MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SANTOS, P. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; PALACIO, S. M.; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. *Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process. Environmental Technology*, v. 36, n. 4, p. 496-506, 2014.
23. MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. *Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. Planta Médica.*, v.45, p. 35- 34, 1982.
24. OECD – GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS. Terrestrial plant test: Seedling emergence and seedling growth test. 2003.
25. PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA, F. G. *Toxicity assessment from electrocoagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. Journal of Hazardous Materials*, v. 172:330-337. 2009.
26. RENO, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. *Landfill leachate treatment: review and opportunity. Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468-493. 2008.
27. SHIVAYOGIMATH, C. B.; WATAWATI, C. *Landfill leachate treatment by electrocoagulation process using iron sacrificial electrodes. International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, v. 02, n. 03, p. 180-184. 2014.
28. SOBRERO, M. C.; RONCO, A. *Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa), Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo. Ottawa, Canadá, p. 71-79. 2004.*
29. SVENSSON, B. M.; MATHIASSEN, L.; MARTENSSON, L.; BERGSTROM, S. *Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. Environmental Monitoring and Assessment*, v. 102, p. 309-321. 2005.
30. USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Proposed guidelines for ecological risk assessment. *Washington: Risk Assessment Forum*. 1996.
31. VARNERO, MT.; ROJAS, C.; ORELLANA, R. *Índices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje. Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal*, v. 7, n. 1, p. 28-37. 2007.
32. ŽALTAUSKAITĖ, J. and ČYPAITĖ, A. *Assessment of landfill leachate toxicity using higher plants. Environmental Research, Engineering and Management*, vol. 4, p. 42-47. 2008.
33. ZAMORA, E.; GARCIA, J. V. *Mineral Oil-Based Drilling Cuttings Phytotoxicity Assessment Using Species of Temperate and Tropical Climate. Global Journal of Environmental Research.*, v. 7, n. 1, p. 01-07, 2013.