

**Toxicidade aguda à *Lactuca sativa* de lixiviado tratado por ozonização e oxidação supercrítica****Acute toxicity of leachate treated by ozonation and supercritical oxidation in *Lactuca sativa***

Recebimento dos originais: 10/02/2019

Aceitação para publicação: 12/03/2019

**Ana Paula Jambers Scandelai**

Mestra e Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: paulascandelai@hotmail.com

**Danielly Cruz Campos Martins**

Mestra e Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: daniellyccampos@gmail.com

**Frank Bruno Moro**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: frankbrunomoro@gmail.com

**Matheus Grignani Linhares**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: mglinhares15@gmail.com

**Lúcio Cardozo Filho**

Doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: lcfilho@uem.br

**Célia Regina Granhen Tavares**

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituição: Universidade Estadual de Maringá  
Endereço: Avenida Colombo, 5790 – Jardim Universitário, Maringá – PR, Brasil  
E-mail: celia@deq.uem.br

**RESUMO**

Este trabalho teve como objetivo avaliar a toxicidade aguda do lixiviado bruto e tratado por três processos sobre a *Lactuca sativa* (alface). Para tanto, o lixiviado foi tratado por processos de ozonização (O<sub>3</sub>), oxidação em água supercrítica (OASc) e pela combinação de ambos (O<sub>3</sub>/OASc). Os resultados apontaram que o lixiviado resultante do processo de O<sub>3</sub> apresentou maior toxicidade que o bruto. Os processos OASc e O<sub>3</sub>/OASc foram atóxicos nas diluições de 25% e 50% para a germinação da semente de *L. sativa* e na diluição de 25% para o seu crescimento radicular. O processo combinado (O<sub>3</sub>/OASc) promoveu, ainda, significativa redução da matéria orgânica do lixiviado, evidenciando o seu potencial de tratamento deste efluente.

**Palavras-chave:** Ecotoxicidade. Oxidação avançada. ScWO. Ozônio.

**ABSTRACT**

The aim of this work was to evaluate the acute toxicity of the raw and treated leachate by three processes in *Lactuca sativa* (lettuce). Therefore, the leachate was treated by ozonation (O<sub>3</sub>), supercritical water oxidation (ScWO) and by the combination of both (O<sub>3</sub>/ScWO). The leachate treated by O<sub>3</sub> process presented higher toxicity than the raw leachate. OASc and O<sub>3</sub>/ScWO processes were nontoxic at 25% and 50% dilutions for *L. sativa* seed germination and at 25% dilution for root growth. The combined process (O<sub>3</sub>/ScWO) also promoted a significant reduction of the organic matter of the leachate, evidencing its potential to treat this wastewater.

**Keywords:** Ecotoxicity. Advanced oxidation. OASc. Ozone.

**1 INTRODUÇÃO**

A degradação de resíduos sólidos urbanos dispostos em aterros sanitários gera um efluente líquido denominado de lixiviado. Este é composto por elevadas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, compostos nitrogenados e clorados, entre outras substâncias tóxicas (Kjeldsen et al., 2002). Possui alta complexidade, variabilidade e recalcitrância a tratamentos convencionais, motivo pelo qual os tratamentos avançados, como ozonização e oxidação em água supercrítica, têm sido estudados (Scandelai et al., 2017; Martins, 2017).

Complementarmente às análises físico-químicas, que identificam e quantificam as cargas poluidoras dos efluentes, os testes de toxicidade têm sido utilizados para avaliar seus efeitos sobre diversos organismos (Costa et al., 2008). Ensaio com vegetais superiores, como a *Lactuca sativa* (alface), embora não representem os sistemas aquáticos, fornecem dados referentes aos efeitos que o efluente ocasiona sobre a comunidade vegetal próxima à margem dos corpos hídricos nos quais são lançados. Ensaio ecotoxicológico com *L. sativa* se destacam por permitir a avaliação do efeito tóxico sobre a germinação da semente e o

crescimento radicular, além de apresentar baixo custo e simplicidade operacional (Sobrero e Ronco, 2004).

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar a toxicidade aguda do lixiviado do aterro sanitário de Maringá/PR, antes e após seu tratamento pelos processos de ozonização ( $O_3$ ), oxidação em água supercrítica (OASc) e a combinação de ambos ( $O_3$ /OASc), sobre o organismo vegetal *Lactuca sativa*.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

O lixiviado foi coletado no aterro sanitário de Maringá/PR e caracterizado por meio dos parâmetros de pH, demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal total ( $N-NH_3$ ), de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

Para a determinação da toxicidade aguda, foi utilizado o vegetal *Lactuca sativa* (alface manteiga) (Agristar do Brasil) como organismo-teste de nível trófico produtor, segundo a metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004), com adaptações. Em uma placa de Petri contendo papel filtro qualitativo, foram inseridos 20 organismos (sementes) de *L. sativa* e 3,0 mL de amostra, nas concentrações de 0% (controle negativo - água deionizada), 25%, 50% e 100% de lixiviado. As placas foram fechadas e incubadas por 120 h, a  $25 \pm 2$  °C, com fotoperíodo de 12 h. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando-se 60 sementes por diluição. Após o término do ensaio, avaliou-se o efeito tóxico do lixiviado no número de sementes germinadas (radícula aparente) e no comprimento das raízes ( $\geq 3,0$  mm), tanto para o lixiviado bruto, quanto para aqueles submetidos aos tratamentos de  $O_3$ , OASc e  $O_3$ /OASc. Foram consideradas potencialmente fitotóxicas as amostras que apresentaram inibição  $\geq 50\%$  ( $IC_{50}$ ) na germinação ou no crescimento radicular, em relação ao grupo controle.

### 2.2 TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O lixiviado foi previamente caracterizado e submetido ao processo de  $O_3$ , OASc e  $O_3$ /OASc. As eficiências das técnicas de tratamento foram avaliadas por meio da remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO e  $N-NH_3$ ) e pela redução da toxicidade à *L. sativa*.

O processo de  $O_3$  era composto por um gerador de oxigênio (mantido a  $4,0$  L  $O_2$   $min^{-1}$ ), um gerador de ozônio (produzindo  $14,6$  g  $O_3$   $m^{-3}$ ) e um reator de ozonização operado em batelada. Detalhes desse sistema foi previamente descrito por Scandelai et al. (2017). O

lixiviado foi utilizado sem alteração em seu pH e o tempo de retenção foi de 30 min. A massa de ozônio foi determinada por um analisador H1-X-BENCH (USA), tendo sido efetivamente absorvido  $1,0 \text{ g O}_3 \text{ m}^{-3}$  aos 30 min de reação (diferença entre o ozônio injetado e o não absorvido).

Para realização da OASc, o lixiviado foi previamente filtrado em papel filtro quantitativo faixa branca JP40 para remoção de impurezas que pudessem prejudicar o sistema. O lixiviado filtrado era succionado por uma bomba de alta pressão (Thar Process P50) (a  $5 \text{ g min}^{-1}$  e 23 MPa), enviado ao pré-aquecedor (a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e, posteriormente, ao reator de fluxo contínuo (a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). As condições operacionais de T e P e o cálculo do tempo espacial ( $\tau$ ) foram estabelecidos a partir dos melhores resultados obtidos no estudo de Martins (2017), onde pode ser encontrados detalhes do aparato experimental utilizado neste estudo.

A combinação dos processos ( $\text{O}_3/\text{OASc}$ ) foi realizada nas mesmas condições dos processos individuais. As vazões médias obtidas nos processos de OASc e  $\text{O}_3/\text{OASc}$  foram de  $5,78 \text{ g min}^{-1}$  ( $\tau = 25 \text{ s}$ ) e  $6,83 \text{ g min}^{-1}$  ( $\tau = 21 \text{ s}$ ), respectivamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O lixiviado bruto apresentou pH de 8,3 e concentrações de matéria orgânica (DQO) e amônia ( $\text{N-NH}_3$ ) de 1048 e 505  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Essas características indicam o potencial tóxico do efluente e evidenciam sua necessidade de tratamento, especialmente pela elevada concentração de amônia, a qual é tóxica para a maior parte dos seres vivos.

O processo de  $\text{O}_3$ , individualmente, foi pouco efetivo para a degradação do lixiviado, uma vez que promoveu pequenas reduções nas concentrações de matéria orgânica e de  $\text{N-NH}_3$  do lixiviado (19% e 27%, respectivamente). A OASc, por sua vez, foi mais efetiva que a  $\text{O}_3$  na remoção de DQO, atingindo remoção de 60%. Entretanto, a OASc promoveu o aumento de 5,0% na concentração de  $\text{N-NH}_3$  inicialmente presente no lixiviado, provavelmente devido à oxidação incompleta dos compostos nitrogenados do lixiviado. Quando combinados os processos de  $\text{O}_3$  e OASc, verificou-se um aumento na remoção dos parâmetros avaliados: 63% para DQO e 2,0% para  $\text{N-NH}_3$ .

Os dados referentes à toxicidade ao crescimento médio radicular e à taxa de germinação das sementes de *L. sativa* expostas ao lixiviado, antes e após seu tratamento por  $\text{O}_3$  e OASc, individuais e combinados, são apresentados na Figura 1.

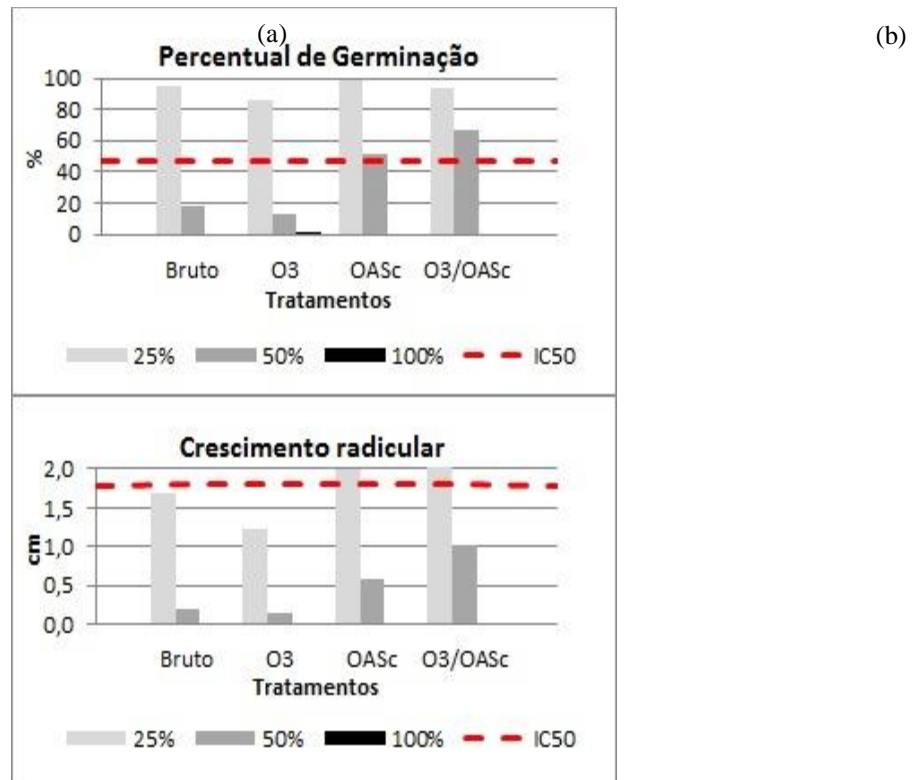


Figura 1 – Percentual de germinação (a) e crescimento radicular (b) das sementes de *Lactuca sativa* submetida a diferentes concentrações de lixiviados bruto e tratados.

No que se refere à germinação (Figura 1a), as amostras de lixiviado, bruta e tratadas, foram tóxicas a 100% (lixiviado sem diluição), apresentando percentual de germinação de 0%, com exceção para o tratamento com O<sub>3</sub> (2%). Na diluição de lixiviado a 50%, foram tóxicas as amostras de lixiviado bruto e tratado por O<sub>3</sub>, e não tóxicos aqueles tratados por OASc e O<sub>3</sub>/OASc. Já para a diluição a 25%, todas as amostras foram atóxicas, sendo obtidos melhores resultados no processo de OASc, com germinação de 98%.

Em relação ao crescimento radicular (Figura 1b), todas as amostras a 100% (puras) e diluídas a 50% apresentaram-se tóxicas para o crescimento da plântula. Em contrapartida, para a diluição a 25% mostraram-se tóxicos apenas os lixiviados bruto e tratado por processo de O<sub>3</sub>.

Embora os tratamentos de OASc e O<sub>3</sub>/OASc não tenham sido capazes de eliminar todos compostos inibidores da germinação e do crescimento das sementes de alface, evidenciado por suas concentrações residuais de DQO e N-NH<sub>3</sub>, os mesmos diminuíram os efeitos tóxicos do lixiviado. A remoção completa desse efeito não foi possível visto que os processos oxidativos (O<sub>3</sub>) geram produtos intermediários de oxidação que, apesar de serem menos tóxicos que seus precursores, ainda assim podem ter contribuído com a toxicidade.

Assim, isoladamente, o processo de  $O_3$  apresentou maior efeito tóxico que o lixiviado bruto, uma vez que o ozônio é um gás tóxico aos organismos vivos e as amostras poderiam conter ozônio residual não reagido e ainda dissolvido.

#### 4 CONCLUSÃO

O processo de  $O_3$ , individualmente, elevou a toxicidade do efluente, provavelmente, devido ao potencial tóxico do ozônio a diversos organismos. Por outro lado, os processos de OASc, isoladamente e após a ozonização ( $O_3$ /OASc), apresentaram grande destaque, sobretudo o processo combinado, uma vez que possibilitaram redução do potencial tóxico do lixiviado ao organismo *Lactuca sativa*, observados pelo maior crescimento e germinação dos organismos. Além da redução do potencial tóxico do lixiviado, a combinação  $O_3$ /OASc apresentou maior remoção de matéria orgânica, evidenciando o seu potencial de tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

#### REFERÊNCIAS

APHA – American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. USA: APHA, 1998.

COSTA CR, OLIVI P, BOTTA CMR, ESPINDOLA ELG, A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, *Quim. Nova*, v. 31, p. 1820-1830, 2008.

KJELDSEN P, BARLAZ MA, ROOKER AP, BAUN A, LEDIN A, CHRISTENSEN TH, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 297-336, 2002.

MARTINS DCC, Tratamento de solução modelo de ácido húmico e lixiviado de aterro sanitário via oxidação em água supercrítica. Dissertação (Mestrado em Eng. Química), UEM, 2017, 133 p.

SCANDELA APJ, RIGOBELLO ES, OLIVEIRA BLC, TAVARES CRG. Identification of organic compounds in landfill leachate treated by advanced oxidation processes. *Environ. Technol.*, v. 27, p.1-12, 2017.

SOBRERO MC, RONCO A. Ensayo de toxicidade aguda com sementes de lechuga (*Lactuca sativa*). In: CASTILLOS G (Ed.). *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. Mexico: IMTA, 2004.