



ENSAIOS BIOLÓGICOS COM SEMENTES PARA AVALIAR A REDUÇÃO DA TOXICIDADE DO CHORUME TRATADO POR PROCESSO FOTOQUÍMICO

Núbia Natália de Brito-Pelegrini

Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),
Rodovia Anhanguera, km 174, Campus de Araras, SP, e-mail: nnatalia@cca.ufscar.br

José Euclides Stipp Paterniani

Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cidade Universitária
Zeferino Vaz, C.P. 6011, CEP 13083-875, Campinas, SP, e-mail: nnatalia@cca.ufscar.br

Giovani Archanjo Brota

Eloisa Maria dos Santos

Noely Bochi Silva

Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET), Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP), Rua Paschoal Marmo, 1888, Jardim Nova Itália, Limeira, SP

Ronaldo Teixeira Pelegrini

Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar),
Rodovia Anhanguera, km 174, Campus de Araras, SP

Resumo

Este trabalho teve por objetivo avaliar a redução da toxicidade do chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Limeira, SP, através de tratamento por processo fotocatalítico homogêneo utilizando H_2O_2/UV . Os estudos foram realizados em um reator de vidro Pyrex de capacidade volumétrica de 1,7 L (100 mm de diâmetro interno, 145 mm de diâmetro externo e altura total de 300 mm) equipado com sistema de refrigeração a água e recirculação do chorume. Os melhores resultados de reduções dos valores de alguns parâmetros de controle ambiental (como 46% de Carbono Orgânico Total (COT), 93% de fenóis totais, 97% de nitrogênio amoniacal e 91% de redução da cor do chorume) foram alcançados utilizando as seguintes condições experimentais otimizadas: volume de peróxido de hidrogênio de 35 mL adicionado ao reator em alíquotas de 15, 10 e 10 mL, temperatura de 45°C, lâmpada de 400 W e tempo de tratamento de 90 minutos. Para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado foram empregados ensaios toxicológicos com sementes de hortaliças (*Abelmoschus esculentus L* e *Lactuca sativa L.*) e sementes de flores (*Impatiens balsamina* e *Celósia cristata*). Os resultados dos ensaios demonstraram a possibilidade de utilização de maior concentração de chorume tratado na germinação das sementes em estudo, como: 91% de chorume na germinação das sementes de *Abelmoschus esculentus L* e 50% para germinação das sementes de flores *Impatiens balsamina*. Os ensaios empregando sementes demonstraram ser uma excelente ferramenta de testes de toxicidade crônica, sendo de fácil manejo, baixo custo, rápida execução e alta sensibilidade.

Palavras-chave: chorume, aterro sanitário, fotocatalise, toxicidade.

Introdução

O chorume gerado nos aterros sanitários é o resultado da passagem da água através dos resíduos sólidos oriundos de resíduos domésticos e industriais em processo de decomposição (Lin & Chang, 2000). O chorume pode conter altas concentrações de compostos orgânicos, metais pesados, amônia, cloretos e muitos outros compostos solúveis (Cabeza, 2007). A composição físico-química é extremamente variável dependendo de fatores que vão desde as condições pluviométricas, tempo de disposição, idade

do aterro, condições ambientais e características do próprio despejo (Bertazzoli & Pelegrini, 2002; Jeong-Hoon *et al.*, 2001; Marnie *et al.*, 2005).

Entre as classes de poluentes encontradas no chorume a amônia tem causado preocupação especial em virtude de seu elevado poder tóxico. Concentrações consideráveis de nitrogênio na forma amoniacal tornam-se tóxicas para os organismos principalmente quando presentes em ambientes aquáticos. A forma mais tóxica da amônia é a não ionizada (NH_3), por interagir com o sistema nervoso

de organismos vertebrados, como os peixes, podendo afetar toda a biota aquática (Kim *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2006; Cabeza *et al.*, 2007; De Moraes & Peralta-Zamora, 2005).

O excesso de nitrogênio em água, na forma de nutriente, pode resultar na eutrofização. Esse efeito geralmente é caracterizado pelo aumento de plantas aquáticas em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências, comprometendo o uso do corpo d'água (Kim *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2006; Cabeza *et al.*, 2007).

Outra classe de compostos impactantes também encontrada no chorume é o fenol. Os compostos fenólicos são prontamente absorvidos pelos seres vivos por todas as rotas de exposição, sendo rapidamente distribuídos para todos os tecidos. A toxicidade aguda do fenol em mamíferos é moderada, e a maioria dos testes bacteriológicos relativos à mutagenicidade deu resultados negativos (Wilberg, 2003).

Estudos realizados com uma única espécie de bactéria exposta ao fenol determinaram um valor limiar de toxicidade de 64 mg.L⁻¹; para protozoários e fungos os valores apresentaram a mesma ordem de magnitude, enquanto que para as algas esse valor foi um pouco mais baixo. Fenóis são tóxicos para os peixes mesmo em concentrações acima de 2 mg.L⁻¹, e o seu gosto pode ser sentido na carne do peixe em concentrações muito menores do que o nível tóxico. Fenóis também possuem demanda bioquímica de oxigênio relativamente alta e, portanto, em concentração elevada podem comprometer a concentração de oxigênio em um corpo receptor (Goudar *et al.*, 2000; Wilberg, 2003).

A taxa de crescimento microbiano e a taxa de decaimento da concentração de fenol resultantes do tratamento biológico sofrem sensíveis reduções quando a concentração inicial desse composto é de 1300 mg.L⁻¹. Acima desse valor não é possível observar degradação de fenol mesmo após várias semanas de operação do sistema, sugerindo que essa condição é tóxica para a cultura microbiana (Goudar *et al.*, 2000).

No chorume há também elevado teor de matéria orgânica. Mesmo que os compostos orgânicos presentes no chorume não apresentem efeito químico nocivo direto para a maioria dos microrganismos, a matéria orgânica pode ser inibitória quando em concentrações muito altas. Em tais casos, a bacteriostase é produzida por uma interferência com o equilíbrio osmótico entre as células vivas e seu meio ambiente. Em situações assim, o chorume não deve ser descartado nos corpos d'água para não interferir na biota aquática.

Outro fator que provoca muita interferência aos corpos receptores é o excesso de coloração de efluentes descartados. A cor é altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios, provocando alterações na biota aquática. A cor é um parâmetro de difícil remoção, exigindo geralmente outras etapas de tratamento (De Brito-Pelegrini *et al.*, 2007).

O chorume destaca-se por sua elevada coloração. A cor no chorume significa a presença de matéria orgânica decomposta, especialmente as substâncias húmicas que são constituídas de macromoléculas como ácidos amorfos, predominantemente aromáticos e hidrofílicos, proveniente da decomposição de plantas e resíduos de animais (Santos & Rezende, 2002). A redução da coloração do chorume está intimamente ligada à degradação dessas macromoléculas cromóforas. Nesses casos, a biodegradação natural é favorecida reduzindo o impacto tóxico ao meio.

No presente trabalho, foram estudadas diversas metodologias de tratamento do chorume da cidade de Limeira, SP. Para verificar a eficiência das metodologias foram realizados ensaios biológicos com sementes a fim de avaliar a redução da toxicidade do chorume após o tratamento. Também foram estudados outros parâmetros de grande importância ambiental, como: nitrogênio amoniacal, fenóis totais, concentração de matéria orgânica e coloração, que estão intimamente ligados aos efeitos tóxicos interferentes no meio aquático.

Fotocatálise homogênea

O emprego do peróxido de hidrogênio e radiação UV gera o radical hidroxila, que é o agente químico de grande poder de oxidação (eq. 1). Radiações abaixo de 400 nm são capazes de fotolisar o peróxido de hidrogênio, provocando a cisão da molécula em dois radicais hidroxilas (Xu *et al.*, 2005). O mecanismo aceito para a fotólise de peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula para radicais hidroxilas de acordo com a reação (1):



A reação do radical hidroxila é muito eficiente porque seu potencial de oxidação ($E^\circ = +2,8 \text{ V}$) é mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular ($E^\circ = +1,78 \text{ V}$), podendo promover oxidação mais energética (Pelegrini *et al.*, 1999). Além disso, reage com quase todo tipo de substância, subtraindo dela elétrons ou átomos de hidrogênio ou ainda adicionando-se às duplas ligações (Dominguez *et al.*, 2005). Desta forma, o emprego do peróxido de hidrogênio combinado com a radiação UV tem despertado grande interesse para uso em processos ambientais.

Estudos toxicológicos utilizando sementes

Uma maneira simples e rápida de avaliar se um efluente tratado diminuiu seu potencial tóxico é através de estudos toxicológicos utilizando sementes, mediante avaliação do processo de germinação. Nesse processo, a água representa um dos fatores do ambiente que mais exerce influência. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do embrião (Nassif *et al.*, 1998).

Os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando certos constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientemente altas para provocar danos e retardar seu desenvolvimento (Ayers & Westcot, 1991).

A germinação depende de uma sequência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores) (Nassif *et al.*, 1998). Em síntese, os ensaios de toxicidade empregando sementes são ferramentas muito eficientes para avaliação da potencialidade de uso de águas residuárias tratadas.

Desta forma, as sementes tornam-se organismos bem apropriados para ensaios toxicológicos realizados em espaços que não exigem técnicas e equipamentos sofisticados, nem ambientes extremamente controlados, tornando-se uma metodologia importante para popularização dos ensaios toxicológicos e para avaliação da qualidade do tratamento de águas residuárias que se pretende utilizar em atividades agrícolas.

Neste trabalho, foram utilizados ensaios biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo de fotocatalise homogênea com peróxido de hidrogênio.

Material e Métodos

Amostras de chorume foram obtidas de um aterro sanitário municipal com mais de 14 anos de idade localizado na cidade de Limeira, SP. Esse aterro recebe resíduos sólidos municipais e resíduos industriais classe IIA não inertes e IIB inertes (NBR 10.004, 2004). As amostras foram coletadas em garrafas de polipropileno e mantidas a 4°C, protegidas da luz.

O peróxido de hidrogênio utilizado no processo fotocatalítico homogêneo refere-se à marca Lafan – Química Fina, 10% m/m, e foi padronizado por titulação permanganométrica.

Tratamento fotocatalítico

O tratamento fotocatalítico foi realizado em um reator de vidro Pyrex com capacidade de 1,7 L (100 mm de diâmetro interno, 145 mm de diâmetro externo e altura total de 300 mm) equipado com sistema de refrigeração a água e recirculação do chorume, conforme esquema apresentado na Figura 1.

A radiação ultravioleta (UV) foi provida por uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (Philips HPL-N 250 e 400 W) com capacidade para emitir comprimentos de onda na região do UV pela remoção do bulbo exterior localizado no centro do reator.

Os experimentos foram processados utilizando refrigeração a água, permitindo controlar a temperatura. A agitação do processo foi mantida contínua por meio da recirculação do chorume através de uma bomba hidráulica (Invensys Bav 1115-02U 220 V 60 Hz 34 W). O fornecimento de oxigênio para o processo fotocatalítico foi

mantido por borbulhamento de ar através de um vidro sinterizado localizado na parte inferior do reator, utilizando para isso um compressor com válvula controladora de vazão (Inalar Compact).

Alíquotas de peróxido de hidrogênio foram adicionadas ao meio pela parte superior do reator (G). O peróxido de hidrogênio foi incorporado mediante recirculação do chorume. Para o controle analítico, alíquotas foram retiradas em intervalos convenientes e centrifugadas. A otimização do volume da solução de peróxido de hidrogênio bem como das alíquotas adicionadas foi realizada em função da redução da coloração do chorume conforme trabalho publicado por De Brito-Pelegrini & Paterniani (2008).

Para realização do processo fotocatalítico, o chorume passou por um tratamento primário por meio do sistema de filtração lenta, de acordo com estudos desenvolvidos por De Brito-Pelegrini & Paterniani (2006).

Equipamentos e metodologias analíticas

A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi determinada de acordo com procedimento adaptado de Oliveira *et al.* (2001), com base na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon metavanadato (VO_3^-). A reação leva à formação de íon peroxovanadato (VO_3^+), que absorve fortemente em 446 nm (Oliveira *et al.*, 2001).

A coloração do chorume foi determinada de acordo com a absorbância no comprimento de onda máximo na região do visível (400 nm) utilizando espectrofotômetro DR 2000 da HACH.

A determinação dos valores de pH do chorume foi realizada de acordo com método potenciométrico utilizando medidor de pH TEC-3M da Tecnal. As análises de fenóis totais foram realizadas de acordo com o método colorimétrico fundamentada na reação com o reagente de Folin-Ciocalteu. As análises de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato foram realizadas de acordo com o método colorimétrico empregando espectrofotômetro DR 2000 da HACH. O desenvolvimento desses parâmetros obedeceu a normas analíticas padronizadas conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, (APHA, 1998).

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada de acordo com a metodologia descrita na norma ISO 8245 (1999), utilizando aparelho TOC 5000 da Shimadzu.

Toxicidade crônica

O ensaio de avaliação do potencial de germinação de sementes foi baseado no método ainda em estudo proposto por Inazaki *et al.* (2005), que utilizaram como organismos testes sementes de rúcula (*Eruca sativa*) e como agente estressor o composto 1,2-diidro-2,2,4-trimetilquinoleína polimerizada presente em efluentes de indústria de produtos químicos.

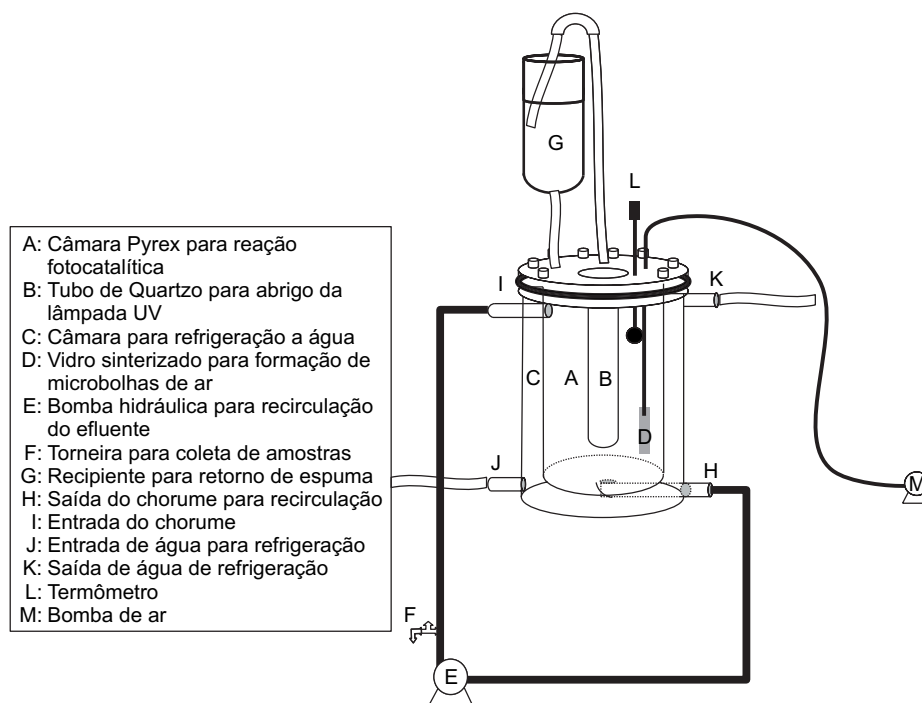


Figura 1 Esquema do reator fotocatalítico.

Neste trabalho foram utilizados conceitos da toxicologia, como Concentração do Efeito Não Observável (CENO) e Concentração do Efeito Observável (CEO). Os organismos testes utilizados foram sementes de hortaliças: *Abelmoschus esculentus* L. (quiabo) e *Lactuca sativa* L. (alface) adquiridas no Instituto Agronômico de Campinas (IAC); e sementes de flores: *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celósia cristata* (crista-de-galo) adquiridas da companhia Isla Sementes Ltda. Os ensaios foram realizados empregando uma água de diluição com valor de pH 7,2 mantido por um tampão de KH_2PO_4 e K_2HPO_4 . Na água de diluição também foram adicionados nutrientes para estimular a germinação das sementes (Tabela 1).

Essa água de diluição foi empregada para preparar soluções de chorume, e as diversas concentrações foram estudadas em comparação com uma análise desenvolvida com apenas água de diluição com o objetivo de verificar

exclusivamente a inibição causada pelo chorume (agente estressor).

Os ensaios toxicológicos foram realizados por um período de 120 horas (5 dias) e os materiais utilizados foram: sementes, frascos de polietileno, água de diluição otimizada, espátula, lupa, papel toalha e amostra teste.

O método consistiu na disposição de quatro camadas de papel toalha como suporte em placa de Petri ou frasco de polietileno. Sobre o suporte foram colocadas as sementes para desenvolvimento dos estudos (20 sementes). Em seguida o suporte foi umedecido com a amostra teste (1,5 mL no primeiro dia e 1,0 mL nos demais dias) e acondicionado em local seco e arejado. Para contraprova do estudo foram preparados frascos contendo sementes umedecidas apenas com água de diluição. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 1 Concentração ótima de nutrientes da água de diluição para realização dos ensaios toxicológicos.

Espécies de sementes	N mg.L ⁻¹	P mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Zn mg.L ⁻¹	Cu mg.L ⁻¹
<i>Abelmoschus esculentus</i> L. ¹	28,0	71,0	74,5	30,0	0,033	0,015	0,02
<i>Lactuca sativa</i> L. ¹	35,0	41,0	61,0	30,0	0,033	0,015	0,04
<i>Impatiens balsamina</i> ²	35,0	41,0	61,0	30,0	0,033	0,015	0,04
<i>Celósia cristata</i> ²	42,0	46,0	91,5	30,0	0,033	0,015	0,02

Respectivamente: quiabo, alface, balsamina e crista-de-galo.

Fonte: ¹Dos Santos et al., 2007; ²Bochi-Silva et al., 2007.

Ao término dos ensaios foi verificado o CENO e o CEO causados pelas diferentes concentrações da amostra teste em comparação com a contraprova realizada apenas com a água de diluição.

Resultados e Discussão

Otimização do processo fotocatalítico homogêneo utilizando H_2O_2/UV

O volume otimizado da solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a uma concentração de 10% (33,25 volumes) adicionado ao reator fotocatalítico foi de 35 mL (em alíquotas de 15 mL no início, 10 mL no tempo de 30 minutos e 10 mL no tempo de 60 minutos). A partir disso, com o objetivo de otimizar a vazão de ar, temperatura e potência da lâmpada, realizou-se um planejamento fatorial $3^2 + 3^1$ (Tabela 2), em que foram experimentados dois níveis para as variáveis temperatura e potência da lâmpada, sendo um nível menor (•) e outro maior (+). Para a variável vazão de ar, foram experimentados três níveis: vazão menor (•), sem adição de ar (0) e nível maior (+). Para o desenvolvimento desse planejamento fatorial foram avaliadas a redução da cor do chorume e a concentração de peróxido de hidrogênio residual.

Por meio do planejamento fatorial (apresentado na Tabela 2), pôde-se observar, no experimento 12, em que foi empregado temperatura de 45°C, lâmpada de 400 W

e sem injeção de ar, que a porcentagem de redução da cor do chorume atingiu 90,70%, a maior descoloração conseguida. Também verificou-se que a concentração de peróxido de hidrogênio residual não foi detectada. Esse experimento demonstra que para a fotocatalise homogênea com aplicação de peróxido de hidrogênio nas condições do teste 12 apresenta o melhor resultado e não é necessária a presença de oxigênio em virtude do caráter altamente oxidativo do peróxido de hidrogênio.

Toxicidade crônica utilizando sementes

Os efeitos deletérios causados pelo chorume foram verificados através do potencial de germinação de algumas sementes mediante o CENO e o CEO. As sementes de hortaliças utilizadas neste estudo foram: *quiabo* e *alface*, e as sementes de flores foram: *balsamina* e *crista-de-galo*. Os resultados encontrados após tratamento por fotocatalise homogênea (H_2O_2/UV) demonstraram aumento no potencial de germinação das sementes mediante diminuição da toxicidade.

Após tratamento por filtração lenta, a porcentagem de diluição em que não se observou efeito tóxico (CENO) para as espécies *quiabo*, *alface*, *balsamina* e *crista-de-galo* foi de 60, 15, 37 e 29%, respectivamente. A porcentagem de diluição mínima em que se observou efeito tóxico (CEO) foi: 61, 16, 38 e 30%, respectivamente (Figuras 2 e 3).

Tabela 2 Planejamento fatorial $3^2 + 3^1$. Otimização do tratamento fotocatalítico do chorume pós-filtração lenta. Condições: metodologia de aplicação de H_2O_2 10%, 35 mL: (15; 10; 10); tempo de tratamento = 90 min.

Variáveis		Nível (•)	Nível (0)	Nível (+)	
Vazão ar		5,00 L.min ⁻¹	0,00	15,00 L.min ⁻¹	
Temperatura		35°C	–	45°C	
Lâmpada		250 W	–	400 W	
Experimento	Vazão ar	Temperatura	Lâmpada	% redução cor	H ₂ O ₂ residual (mg.L ⁻¹)
1	•	•	•	51,60	0,143
2	•	•	+	86,90	0,007
3	•	+	•	51,10	0,094
4	•	+	+	86,00	0,026
5	+	•	•	56,90	0,045
6	+	•	+	83,90	0,003
7	+	+	•	53,30	0,068
8	+	+	+	89,00	0,008
9	0	•	•	58,60	0,075
10	0	•	+	89,20	0,045
11	0	+	•	54,50	0,089
12	0	+	+	90,70	0,000

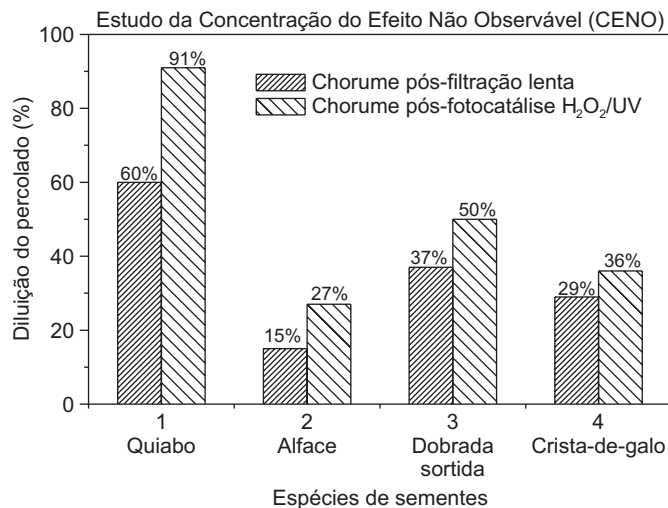


Figura 2 Estudo da concentração do efeito não observável (CENO) utilizando como agente estressor chorume de aterro pós-filtração lenta e pós-fotocatálise H₂O₂/UV, para as sementes de quiabo, alface, balsamina e crista-de-galo.

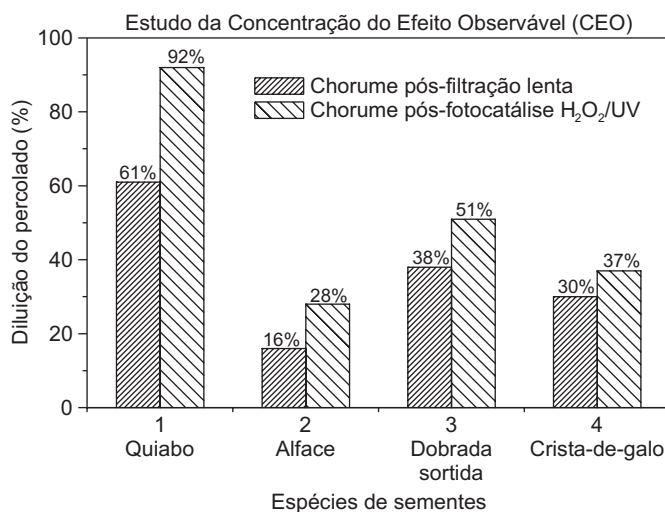


Figura 3 Estudo da concentração do efeito observável (CEO) utilizando como agente estressor chorume de aterro pós-filtração lenta e pós-fotocatálise H₂O₂/UV, para as sementes de quiabo, alface, balsamina e crista-de-galo.

Após o tratamento fotocatalítico com peróxido de hidrogênio, as espécies *quiabo*, *alface*, *balsamina* e *crista-de-galo* apresentaram o CENO de 91, 27, 50 e 36% e o CEO de 92, 28, 51 e 37%, respectivamente (Figuras 2 e 3).

Através desses estudos pôde-se comprovar que o chorume tratado por processo de filtração lenta seguido de fotocatalise homogênea apresentou melhora significativa para a germinação das espécies quiabo e balsamina, sendo que para o quiabo pode ser utilizado até 91% de chorume tratado sem causar nenhuma interferência no desenvolvimento germinativo durante cinco dias. No estudo da balsamina foi utilizado 50% de chorume tratado sem

observar nenhum efeito inibidor. As sementes demonstraram ser excelentes organismos para bioensaios.

Sofreram rápidas mudanças fisiológicas e foram altamente sensíveis ao estresse químico. Apresentaram rápida reidratação e o processo de germinação foi muito similar, fazendo com que os ensaios fossem bastante reprodutíveis.

Outros parâmetros de grande importância ambiental, como cor, pH, fenóis totais, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e matéria orgânica, também foram estudados neste trabalho como indicadores para avaliação de identificação de toxicidade. Os resultados das reduções dos parâmetros estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Caracterização do chorume pós-tratamento por filtração lenta e por processo fotoquímico empregando H₂O₂/UV.

Parâmetros	Chorume pós-filtração lenta	Chorume pós-fotocatálise homogênea	% redução
Cor (Abs 400 nm)	2,260	0,194	91,42
pH	9,06	8,54	5,74
Fenóis totais (mg.L ⁻¹)	22,40	1,65	92,63
Nitrogênio (NH ₄ ⁺) (mg.L ⁻¹)	431,00	13,30	96,91
Nitrito (NO ₂ ⁻) (mg.L ⁻¹)	0,06	0,02	66,67
Nitrato (NO ₃ ⁻) (mg.L ⁻¹)	2,30	0,73	68,26
Matéria orgânica (COT) (mg.L ⁻¹)	1588,88	858,05	46,00

Redução da cor

Para o estudo da coloração do chorume foi realizada uma varredura de comprimento de onda de 800 nm a 200 nm. O comprimento de onda de máxima absorção do chorume na região do visível (400 nm) foi escolhido para avaliação da cor.

Muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de reduzir a coloração do chorume. Lin & Chang (2000), por exemplo, empregaram coagulação química utilizando PAC (policloreto de alumínio) e polímeros através do ensaio de *Jar test*, conseguindo reduções da cor do chorume em torno de 50%, sendo considerado um excelente resultado. Pacheco (2004), utilizando um volume de 100 mL de chorume, empregou um tratamento químico usando 600 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio para obter reduções da coloração na ordem de 50% durante 60 minutos de tratamento. Para alcançar 97% de redução da coloração foi necessário realizar uma precipitação química utilizando valor de pH 1 (condição imposta pelo meio precipitante) e dosagem de peróxido de hidrogênio de 1000 mg.L⁻¹ iniciais mais 3 vezes de 200 mg.L⁻¹ (30, 60 e 90 min) em um tempo total de tratamento de 120 minutos.

Com o processo fotocatalítico homogêneo (H₂O₂/UV), desenvolvido no tratamento do chorume, pôde-se observar redução da coloração em torno de 91,42% em apenas 90 minutos de tratamento. Esse resultado indica um favorecimento na degradação de macromoléculas cromóforas presentes no chorume, o que pode ter favorecido a biodegradabilidade dessa matriz e contribuído para a redução da toxicidade avaliada.

Redução dos valores de pH

No estudo de pH observou-se considerável redução dos valores após o tratamento fotoquímico, sendo de 9,06

no início e de 8,54 no final. Esse valor permite que o chorume tratado seja descartado, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (Brasil 2005).

A redução dos valores de pH é sempre observada em quase todos os tratamentos por processos oxidativos avançados, indicando que essas técnicas geram ácidos. Uma das possibilidades de geração de ácidos é através da degradação da matéria orgânica que apresenta carbonos insaturados, conforme mostrado na Figura 4 (Hoffmann *et al.*, 1995).

O controle do pH é extremamente importante para o desenvolvimento de ensaios toxicológicos. Muitos organismos não podem proliferar em pH abaixo de 4,0 ou acima de 9,5, sendo que, geralmente, o pH ótimo para o desenvolvimento de organismos está entre 6,5 e 7,5 (Werker & Hall, 1999). Isso exige rigoroso controle do pH, já que o equilíbrio dos ecossistemas é muitas vezes frágil e qualquer alteração no meio químico pode ser drástico ao desenvolvimento microbiano.

Redução de fenóis totais

Os fenóis presentes no chorume são gerados através da degradação de macromoléculas orgânicas em decomposição no aterro sanitário. A solubilidade do fenol em água é elevada, sendo facilmente arrastado e acumulado no chorume, por isso mesmo o controle dessa classe de poluente é muito importante.

A degradação do fenol pode ocorrer de diversas maneiras. Segundo Mansouri *et al.* (2007), em degradações por processos oxidativos avançados o radical $\cdot\text{OH}$ ataca a molécula de fenol nas posições 2 e 4 em relação ao grupo OH do anel aromático. A existência de intermediários alifáticos na mistura da reação sugere que a estrutura do anel benzênico foi degradada para a forma intermediária de ácidos carboxílicos, conforme discutido na Figura 4.

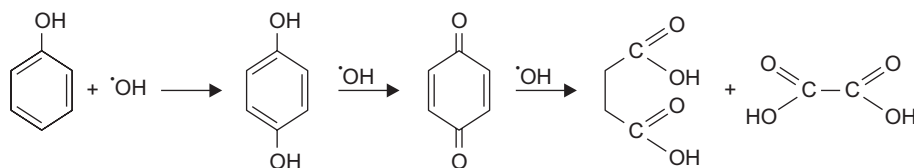


Figura 4 Sequência de reações da oxidação fotocatalítica do fenol.

Pelegrini *et al.* (2001), estudando a degradação de fenóis, obtiveram reduções de concentração na ordem de 20% após 90 minutos de tratamento utilizando a tecnologia de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV); com o tratamento eletroquímico obtiveram 30% de redução de fenóis; e com o tratamento fotoeletroquímico obtiveram em torno de 90% de redução de fenóis. Todas essas metodologias são consideradas processos oxidativos avançados.

Desta forma, os estudos desenvolvidos neste trabalho, através de fotocatalise homogênea, comprovaram a importância dessa técnica na degradação do fenol. As reduções encontradas na ordem de 92,63%, em 90 minutos de tratamento, representam um excelente resultado em função da necessidade de controle da concentração dessa espécie química para proteção dos sistemas ambientais.

Redução do nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal é resultante da matéria orgânica em degradação e apresenta toxicidade para todos os vertebrados expostos ao meio contaminado (aquático), interagindo com o sistema nervoso central, causando convulsões, coma e morte (Randall & Tsui, 2002). Por isso, o controle dessa categoria de composto químico é extremamente importante em processos ambientais.

Neste estudo, utilizando o tratamento fotocatalítico homogêneo, foi possível observar reduções de nitrogênio amoniacal em torno de 96,91% em 90 minutos de tratamento. A concentração de amônia no chorume é muito elevada, em torno de 431 mg.L^{-1} , e com a metodologia de tratamento aplicada as concentrações foram reduzidas para $13,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse processo representa uma grande inovação no tratamento de amônia presente no chorume, entretanto, a concentração final ainda é considerada elevada nos valores de pH do chorume, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005 (Brasil 2005), e para maior segurança o tratamento deve ser estendido acima de 90 min.

Redução de nitrito e nitrato

O nitrogênio na forma de nitrito e nitrato são nutrientes primordiais a todos os organismos, sendo essencial para a síntese de aminoácidos, que constituem as proteínas, as quais fazem parte de 1 a 10% da massa das plantas e de 20 a 30% da massa dos animais. O excesso desses compostos em água causa o crescimento de plantas, impactando o meio (Kim *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2006; Cabeza *et al.*, 2007).

Com a aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo foi possível observar uma atenuação das concentrações de nitrito (66,67%) e de nitrato (68,26%) presentes no chorume. As concentrações reduziram-se de 0,06 para $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO_2^- e de 2,30 para $0,73 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO_3^- , apesar de as concentrações iniciais serem consideradas aceitáveis para padrões de descarte, conforme Resolução CONAMA nº 357/2005 (Brasil, 2005).

Redução do Carbono Orgânico Total (COT)

As remoções da matéria orgânica na ordem de 46%, comprovadas pela diminuição do teor de Carbono Orgânico Total do chorume após tratamento fotocatalítico homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), demonstra que o processo é eficiente não apenas para degradar compostos orgânicos, mas também para conduzir a degradação até completa mineralização.

Reduções similares de matéria orgânica, em torno de 50%, foram encontradas com o emprego da coagulação química utilizando PAC (policloreto de alumínio) e polímeros através do ensaio de *Jar test* (Lin & Chang, 2000). Perez *et al.* (2004), empregando um processo de floculação-coagulação do chorume, seguido de tratamento por filtro biológico, conseguiram resultados em torno de 9% e 17% de redução da matéria orgânica. De Moraes & Peralta-Zamora (2005), empregando o processo fotofenton, obtiveram redução de COT de 33,7% durante 30 minutos de tratamento do chorume.

Comparando com dados da literatura, o processo fotocatalítico homogêneo empregado neste trabalho apresentou-se altamente eficiente em função de não produzir resíduos para posterior tratamento e da rapidez do processo de degradação, reduzindo 46% da matéria orgânica total com um tempo de residência de apenas 90 minutos.

Esse resultado é importante em razão da ligação desse parâmetro com as avaliações ecotoxicológicas. Geralmente, quando se encontram reduções consideráveis da matéria orgânica em uma matriz tão complexa como o chorume, esperam-se também reduções da toxicidade. Os ensaios toxicológicos são estudos fundamentais para garantir a qualidade do material que será descartado. Encontrar organismos sensíveis que respondam ao mínimo de alteração química do meio é fundamental para garantir um bom ensaio toxicológico.

Neste trabalho foram utilizadas quatro sementes consideradas mais sensíveis entre 30 espécies estudadas

anteriormente. Os ensaios toxicológicos empregando sementes são de fácil manejo e não exigem ambiente sofisticado para seu desenvolvimento. Neste estudo, pôde-se comprovar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico com H_2O_2/UV .

Conclusões

- Os testes de toxicidade crônica utilizando sementes de hortaliças e flores demonstraram ser uma ótima metodologia para verificação da presença de substâncias tóxicas, sendo de baixo custo, rápida execução e alta sensibilidade. Além disso, com a água de diluição padronizada em valores de pH 7,2 contendo os principais nutrientes para o desenvolvimento de uma planta, foi possível observar melhora considerável na resposta das sementes, o que deixou claro que o efeito inibitório causado foi decorrência das características extremamente poluentes do chorume em estudo.
- A fotocatalise homogênea apresentou redução da coloração do chorume (91%) através de condições experimentais otimizadas, tais como: volume de peróxido de hidrogênio 35 mL adicionado ao reator em alíquotas de 15, 10 e 10 mL, temperatura de 45°C, lâmpada de 400 W e tempo de tratamento de 90 minutos, sendo que nessas condições a fotocatalise homogênea não deixou resíduos de peróxido de hidrogênio detectável após o tratamento.
- Com a fotocatalise homogênea foi possível verificar eficiência de remoção de 46, 93 e 97% de COT, fenóis totais e nitrogênio amoniacal, respectivamente. Esses parâmetros são de grande importância para avaliações ambientais e são resultados bastante promissores, principalmente levando-se em consideração a elevada resistência da matriz em estudo.
- O potencial de germinação das sementes após tratamento fotocatalítico homogêneo melhorou, apresentando a possibilidade de utilização de maior concentração de chorume na germinação das sementes em estudo. No entanto, o chorume ainda possui características poluentes mesmo pós-tratamento por fotocatalise, sugerindo dessa forma outras etapas de tratamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) pelas bolsas concedidas e pelo suporte técnico.

Referências Bibliográficas

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the Water and Wastewater*. 20 ed. New York: APHA, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10.004: amostragem de resíduos*, 2004: dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos.

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. *A qualidade da água na agricultura*. Traduzido e revisado pela Universidade Federal da Paraíba. FAO, Centro de Ciências Agrárias, 1991.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BOCHI-SILVA, N.; DOS SANTOS, E. M. R.; DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de aterro sanitário e de substâncias químicas: fenol e cromo em sementes de: *balsamina*, *Dianthus caryophyllus*, *Celósia cristata* e *Celósia argenta* visando o uso na agricultura de flores. *Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: segurança alimentar e hídrica para a América Latina*. Fortaleza: ECOSAN, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiental. Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 18 mar. 2005.

CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal Hazardous Materials*, v. 144, p. 715-719, 2007.

DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; PATERNIANI, J. E. S. *Sistema de filtração lenta no tratamento de percolado do aterro sanitário de Limeira-SP*. 2006. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas.

DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; PELEGRINI R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário. *Minerva*, v. 4, n. 1, p. 85-93, 2007.

DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; PATERNIANI, J. E. S. *Fotocatalise de percolado de aterro sanitário tratado por filtração lenta*. 2008. 130 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DOMINGUEZ, J. R.; BELTRAN, J.; RODRIGUEZ, O. Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , TiO_2/H_2O_2 , TiO_2/O_3 , $TiO_2/S_2O_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/C_2O_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catalysis Today*, v. 101, n. 3-4, p. 389-395, 2005.

DOS SANTOS, E. M. R.; BOCHI-SILVA, N.; DE BRITO-PELEGRINI, N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Avaliação da toxicidade crônica do percolado de

- aterro sanitário e de substâncias químicas fenol e cobre em sementes de: *Lactuca sativa* L., *Lycopersicon esculentum* Mill. e *Abelmoschus esculentus* L. visando o uso na agricultura de hortaliças. *Conferência Internacional em Saneamento Sustentável: segurança alimentar e hídrica para a América Latina*. Fortaleza: ECOSAN, 2007.
- GOUDAR, C. T.; GANJI, S. H.; PUJAR, B. G. Substrate inhibition kinetics of phenol biodegradation, *Water Environmental Research*, v. 72, n. 1, p. 50-55, 2000.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNE-MANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- INAZAKI, T. H.; PIÃO, A. C. S.; BIDOIA, E. D.; RÉGIS, G.; ANGELIS, D. F. *Testes de toxicidade utilizando Eruca sativa*. In: Reunião anual do instituto biológico (arquivos do instituto biológico), 14., v. 68 (supl.), 2001. Disponível em: www.biologico.sp.gov.br/arquivos/v68_suplemento/area_ambiental.pdf. Acesso em: 27 abr. 2005.
- INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. *ISO 8245: guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*. 1999.
- JEONG-HOON, I. M.; HAE-JIN, W.; MYUNG-WON, C.; KI-BACK, H.; CHANG-WON, K. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Research*, v. 35, n. 10, p. 2043-2410, 2001.
- KIM, K. W.; KIM, Y. J.; KIM, I. T.; PARK, G.; LEE, E. H. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 4356-4364, 2005.
- KIM, K. W.; KIM, Y. J.; KIM, I. T.; PARK, G.; LEE, E. H. Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen. *Water Research*, v. 40, p. 1431-1441, 2006.
- LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electron-fenton oxidation and sequencing bath reactor method. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.
- MANSOURI, L.; BOUSSELMIL, L.; GHRABIA. Degradation of recalcitrant organic contaminants by solar photocatalysis. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 12, p. 119-125, 2007.
- MARNIE, L. W.; BITTON, G.; TOWNSEND, T. Heavy metal binding capacity (HMBC) of municipal solid waste landfill leachates. *Chemosphere*, v. 60, n. 2, p. 206-215, 2005.
- NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNADES, G. D. Fatores externos ambientais que influenciam a germinação de sementes. *Informativo Sementes do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais*, Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.
- OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.
- PACHECO, J. R. *Estudo das potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolato de aterro sanitário*. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. *Environmental Science Technology*, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.
- PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, D.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B Environmental*, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.
- PEREZ, A.; RAMOS, A.; MORENO, B.; ZAMORANO, T. Coagulation-flocculation as a submerged biological filter pré-treatment with landfill leachate. *Waste Management and the Environment II*, n. 2, p. 213-222, 2004.
- RANDALL, D. J.; TSUI, T. K. N. Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, v. 45, n. 1-12, p. 17-23, 2002.
- SANTOS, F. F.; REZENDE, M. O. O. Influência do meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 1-15, 2002.
- XU, T.; XIAO, M. M.; LIU, H. Y. Advanced oxidation degradation of dichlorobenzene in water by the UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Science and Health-A*, v. 40, n. 4, p. 751-765, 2005.
- WERKER, A. G.; HALL, E. R. Limitations for biological removal of resin acids from pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 11-12, p. 281-288, 1999.
- WILBERG, K. Q.; RUBIO, J. *Oxidação de compostos fenólicos em solução aquosa com enzima peroxidase de extratos vegetais*. 2003. 156 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.