



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Avaliação da toxicidade em lixiviados de aterro sanitário tratados eletroquimicamente

Wilson Daniel Araújo da Silva

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Biotecnologia
(2º Ciclo de estudos)

Orientador: Prof^a Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes
Co-orientador: Prof. Doutor Manuel Ramiro Dias Pastorinho

Covilhã, junho de 2018

Agradecimentos

Ao longo do desenvolvimento desta tese de mestrado em Biotecnologia contei com inúmeras pessoas que me ajudaram a cumprir os meus objetivos e a realizar esta etapa do meu percurso académico.

À Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes, o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais, pelos conhecimentos científicos que comigo partilhou e por estimular o desejo de saber mais nesta área de estudo. Muito obrigada por me ter acompanhado nesta jornada.

Ao Prof. Doutor Manuel Ramiro Dias Pastorinho, obrigado por toda a paciência, empenho e ajuda prática com que sempre me orientou neste trabalho, pelos ensinamentos que me prestou como professor e orientador durante o meu processo académico.

Aos meus colegas de laboratório, Rodrigo Silva, Maria Nunes e Ana Rodrigues um muito obrigado pela vossa ajuda neste projeto e pelo vosso companheirismo que me ofereceu uma motivação extra, e deveras importante, nesta fase académica.

Ao Centro de Investigação em Ciências da Saúde, ao Departamento de Química e à Ubimedical, departamentos ligados à Universidade da Beira Interior, deixo aqui os meus agradecimentos por me terem proporcionado condições de elevada qualidade e exigência que me permitiram a elaboração da minha tese.

À minha família, em especial aos pais, irmãos e Avós, agradeço de fundo de coração por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço, pela presença constante e encorajamento durante todo o meu processo de crescimento (pessoal e académico).

À Inês Valentim, um agradecimento especial pelo apoio e ânimo diários, pelas palavras doces e pela transmissão de confiança e de força, em todos os momentos.

Aos meus amigos, em especial ao Daniel Torres, o grande obrigado por me apoiarem durante toda a vida académica.

À minha Tuna, Tuna Orquestra Académica Já b'UBI & Tokuskopus, uma segunda família que me acolheu na Covilhã, que estiveram sempre comigo nos bons e maus momentos, tornando os momentos complicados mais alegres, a este grupo os meus sinceros agradecimentos por tudo.

Resumo

Atualmente, a deposição em aterro sanitário é o método mais económico e utilizado na gestão de resíduos sólidos urbanos. Uma consequência inevitável da deposição de resíduos em aterro é a produção de lixiviados, efluentes líquidos resultantes do balanço hídrico dos aterros e da percolação da água na massa de resíduos, que extrai e arrasta consigo diversos materiais dissolvidos e/ou em suspensão. Devido à sua composição, os lixiviados de aterro constituem um importante problema ambiental, com efeitos tóxicos conhecidos. O seu tratamento é um dos maiores desafios na gestão de resíduos sólidos urbanos. Nos últimos anos, a aplicação de processos eletroquímicos no tratamento deste tipo de efluentes tem sido objeto de estudo, com resultados bastante promissores. No entanto, a maioria dos estudos existentes restringe-se apenas à remoção de contaminantes, sendo a influência do tratamento eletroquímico na toxicidade do lixiviado ainda pouco conhecida.

Neste trabalho, foi avaliada a eficiência da oxidação eletroquímica no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, quer pela redução de parâmetros físico-químicos, quer pela redução da ecotoxicidade. A toxicidade aguda do lixiviado, antes e depois do tratamento eletroquímico, foi avaliada através do organismo modelo *Daphnia magna*, recomendado pelas principais organizações internacionais, nomeadamente a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) e Organização Internacional de Normalização (ISO). O tratamento do lixiviado por oxidação eletroquímica mostrou-se eficaz na remoção da carga orgânica e azoto amoniacal, e na redução da concentração de iões metálicos. Além disso, observou-se uma redução de 2,5 vezes na toxicidade aguda para o organismo *D. magna* após 36 h de tratamento. No entanto, a toxicidade do lixiviado tratado ainda é muito elevada, sendo necessária a aplicação de outros tratamentos para obter um efluente não tóxico para este organismo aquático.

Palavras-chave

Lixiviados de aterro sanitário, oxidação eletroquímica, ânodo de diamante dopado com boro, *Daphnia magna*, toxicidade aguda

Abstract

Nowadays, landfilling is the most common and economic way for the disposal of solid wastes. The leachates, formed by the percolation of rainwater, are chemically and biologically complex effluents. Due to its composition, landfill leachates are an important environmental problem with known toxic effects towards wildlife and human health. The efficient treatment of these effluents to effectively eliminate combined toxicity is one of the greatest challenges in waste management. Electrochemical methods appear as an efficient alternative to treat these complex effluents, and they have been subject of study in the past years. However, most of the existent studies only address the removal of contaminants, being the influence of electrochemical treatment in sanitary landfill leachate toxicity not well known.

In this study, the efficiency of electrochemical oxidation to treat a sanitary landfill leachate was evaluated by the reduction in physico-chemical parameters and in ecotoxicity. The acute toxicity of the sanitary landfill leachate, before and after treatment, was assessed using the model organism *Daphnia magna*, a model specie in ecotoxicological tests, recommended by the major international organizations, namely American Society for Testing and Materials (ASTM), Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) and International Organization for Standardization (ISO). Electrochemical oxidation treatment showed to be effective in the removal of organic load and ammonium nitrogen, and in the reduction of metal ions concentration. Furthermore, a reduction of 2.5-fold in the acute toxicity towards *D. magna* after 36 h of treatment was noticed. Nevertheless, the toxicity of the treated leachate is still very high and further treatments are necessary in order to obtain a non-toxic effluent to this aquatic organism.

Keywords

Sanitary landfill leachate, electrochemical oxidation, boron-doped diamond anode, *Daphnia magna*, acute toxicity

Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iii
Lista de Acrónimos	iv
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Enquadramento do trabalho	1
1.2 - Objetivo / Estratégia	2
1.3 - Estrutura da dissertação	4
Capítulo 2 - Fundamentos e revisão bibliográfica	5
2.1 - Oxidação eletroquímica	5
2.2 - Tratamento eletroquímico de lixiviados de aterro sanitário	9
2.3 - Ecotoxicologia e Avaliação Toxicológica	11
2.4 - Avaliação da toxicidade em lixiviados de aterro sanitário	12
2.5 - Organismo teste: <i>Daphnia magna</i>	12
Capítulo 3 - Materiais e métodos	15
3.1 - Caracterização do lixiviado de aterro sanitário	15
3.2 - Ensaio eletroquímicos	16
3.3 - Ensaio de toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	17
3.3.1 - Teste de validação com dicromato de potássio	17
3.3.2 - Teste de toxicidade aguda	18
3.4 - Métodos analíticos	19
3.4.1 - Carência química de oxigénio	19
3.4.2 - Carência bioquímica de oxigénio e índice de biodegradabilidade	20
3.4.3 - Carbono total, orgânico e inorgânico	21
3.4.4 - Azoto total, azoto de Kjeldahl e amoniacal	21
3.4.5 - Cromatografia iónica	22
3.4.6 - Espectrofotometria de absorção atómica por chama	23
3.4.7 - pH e condutividade	24
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	25
4.1 - Remoção de matéria orgânica	25
4.2 - Remoção de azoto amoniacal	27
4.3 - Remoção de metais	29
4.4 - Avaliação toxicológica	30
Capítulo 5 - Conclusões	35
Bibliografia	37

Lista de Figuras

- Figura 2.1 Figura esquemática de um reator eletroquímico (adaptado de Anglada *et al.* (2009a))
- Figura 2.2 Esquema do mecanismo de oxidação direta (adaptado de Deng e Englehardt (2007))
- Figura 2.3 Esquema do mecanismo de oxidação através de espécies eletrogeradas (adaptado de Deng e Englehardt (2007))
- Figura 2.4 Fotografia de uma fêmea adulta de *Daphnia magna* com uma ninhada de ovos visível na câmara de incubação (adaptado de Ebert (2005))
- Figura 3.1 Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada
- Figura 3.2 Esquema representativo do protocolo experimental utilizado no teste de validação com o tóxico de referência dicromato de potássio
- Figura 4.1 Variação da CQO ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.2 Variação dos carbonos total, orgânico e inorgânico ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.3 Evolução do índice de biodegradabilidade ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.4 Variação do azoto amoniacal ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.5 Evolução ao longo do tempo de tratamento do azoto total, nitrato e azoto proveniente do nitrato
- Figura 4.6 Evolução ao longo do tempo de tratamento do cloreto, clorato e perclorato
- Figura 4.7 Evolução dos metais essenciais níquel e zinco ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.8 Evolução dos metais não essenciais chumbo e cádmio ao longo do tempo de tratamento
- Figura 4.9 Evolução da toxicidade aguda para o organismo *D. magna*, ao longo do tratamento de oxidação eletroquímica, expressa em valores de EC_{50} (representados pelos pontos a negro) e de unidades de toxicidade (UT) (representados por barras). A indicação da classificação de toxicidade baseada em UT descrita por Pablos *et al.* (2011) é também apresentada ($10 < UT < 100$: Muito tóxico; $UT \geq 100$: Altamente tóxico)

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Caracterização da amostra de lixiviado de aterro sanitário utilizada no presente trabalho

Tabela 4.1 Evolução da toxicidade aguda para o organismo *D. magna* ao longo do tratamento de oxidação eletroquímica. EC₅₀: concentração responsável por 50% de imobilização

Lista de Acrónimos

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BDD	Diamante dopado com boro
CI	Carbono inorgânico
CO	Carbono orgânico
CT	Carbono total
CBO	Carência bioquímica de oxigénio
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigénio após período de incubação de 5 dias
CQO	Carência química de oxigénio
EC ₅₀	Concentração responsável por 50% de imobilização
ETAL	Estação de tratamento de águas lixiviantes
NT	Azoto total
N-NH ₃	Azoto amoniacal
OE	Oxidação eletroquímica
rpm	Rotações por minuto
SFA	Sulfato ferroso amoniacal
SGRU	Sistema de gestão de resíduos sólidos urbanos
TKN	Azoto de Kjeldahl
UT	Unidades tóxicas

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta o enquadramento do trabalho e as motivações que levaram ao seu desenvolvimento. É ainda descrito o objetivo do trabalho e a estratégia seguida para atingir esse objetivo. No final do capítulo, é apresentada uma descrição do conteúdo desta dissertação.

1.1 - Enquadramento do trabalho

Os lixiviados de aterro sanitário apresentam uma composição muito complexa, que pode conter todo o tipo de compostos orgânicos e inorgânicos, muitos deles recalcitrantes e tóxicos, incluindo vários metais (Eggen *et al.*, 2010; Öman e Junestedt, 2008). Os processos biológicos convencionais, os mais económicos para tratamento de águas residuais, mostraram ser ineficazes no tratamento destes lixiviados. Assim, tem vindo a ser estudada a aplicação de novas tecnologias e a integração de diferentes processos no tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

De entre as tecnologias estudadas para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário, a oxidação eletroquímica (OE) tem despertado grande interesse na comunidade científica, devido essencialmente à sua eficácia, facilidade de operação e pelo fato de, na maioria dos casos, não ser necessária a adição de reagentes, sendo apenas consumida energia elétrica no processo (Fernandes *et al.*, 2015). Existem diversos artigos que descrevem a aplicação da OE no tratamento de lixiviados de aterro sanitário com resultados bastante promissores, sendo o diamante dopado com boro (BDD) o material de ânodo mais estudado (Fernandes *et al.*, 2015; Mandal *et al.*, 2017). De fato, o BDD tem sido descrito na literatura como o material de ânodo que conduz a maiores taxas de oxidação orgânica e eficiências de corrente devido às suas extraordinárias propriedades, tais como, superfície inerte, fraca adsorção, resistência à corrosão, mesmo em meios fortemente ácidos ou alcalinos, e sobrepotenciais de evolução do oxigénio extremamente elevados (Anglada *et al.*, 2009a; Fryda *et al.*, 1999; Panizza e Cerisola, 2005).

Apesar da OE de lixiviados de aterro sanitário apresentar resultados bastante promissores na eliminação da carga orgânica, azoto amoniacal e metais, estando estes parâmetros identificados na literatura como relevantes componentes tóxicos (Thomas *et al.*, 2009), a influência do tratamento por OE na toxicidade dos lixiviados ainda não é bem conhecida, uma vez que a remoção dos contaminantes primários do lixiviado pode não corresponder a uma

redução quantitativa de efeitos tóxicos e genotóxicos. A avaliação da toxicidade dos lixiviados de aterro sanitário é fundamental para estimar o impacto que a sua descarga exerce sobre os ecossistemas aquáticos. Os parâmetros físico-químicos, como a carência química de oxigênio (CQO), carência bioquímica de oxigênio (CBO), carbono orgânico (CO), comumente utilizados para avaliar a qualidade dos efluentes após tratamento, não são adequados para avaliar a toxicidade em organismos causada pelos efluentes (Ma *et al.*, 2005). Existem diversos métodos para avaliar a toxicidade deste tipo de efluentes, de entre os quais se salientam os ensaios de toxicidade aguda com organismos aquáticos.

Existem alguns estudos que descrevem a realização de bioensaios com organismos aquáticos para avaliar a toxicidade de efluentes tratados por processos eletroquímicos (Ghosh *et al.*, 2017). Anglada *et al.* (2011) avaliaram a ecotoxicidade aguda de um lixiviado de aterro sanitário, antes e depois do tratamento por oxidação eletroquímica com um ânodo de BDD, utilizando as bactérias marinhas luminescentes *Vibrio fischeri*, e concluíram que o processo de oxidação eletroquímica diminuiu a toxicidade do lixiviado. No entanto, existem muito poucos estudos sobre a evolução da toxicidade em invertebrados de água doce durante a oxidação eletroquímica de lixiviados de aterro sanitário. Assim, o presente trabalho pretendeu preencher essa lacuna, avaliando a ecotoxicidade dos lixiviados tratados para o organismo *Daphnia magna*. Este organismo é um pequeno crustáceo de água doce que se alimenta de algas verdes e por ser um consumidor primário desempenha um papel fundamental no equilíbrio dos ecossistemas. Devido ao seu curto tempo de vida e facilidade de criação e reprodução por partenogênese, é amplamente utilizado como organismo modelo em testes ecotoxicológicos, sendo recomendado pelas principais organizações internacionais, nomeadamente, *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) e Organização Internacional de Normalização (ISO).

1.2 - Objetivo / Estratégia

O objetivo deste trabalho foi estudar a evolução da toxicidade aguda ao longo do tratamento por OE de um lixiviado de aterro sanitário e avaliar a eficácia do tratamento na redução da toxicidade aguda do lixiviado.

A fim de atingir o objetivo proposto, foram realizados ensaios de OE com um lixiviado de aterro sanitário e monitorizada a evolução da toxicidade aguda ao longo dos ensaios.

Todos os ensaios de OE foram realizados nas mesmas condições experimentais de materiais de ânodo e cátodo, densidade de corrente aplicada, volume de solução, agitação e temperatura, tendo variado apenas o tempo de ensaio.

Os ensaios de OE foram realizados utilizando a amostra de lixiviado de aterro sanitário tal como foi recolhida na estação de tratamento de águas lixiviantes (ETAL), i.e., sem diluição, adição de qualquer reagente ou ajuste de pH.

Os materiais de ânodo/cátodo utilizados foram BDD/aço inox com uma área útil de 20 cm² cada. A escolha do material de ânodo foi feita com base nos resultados descritos na literatura, que apontam o BDD como o material que conduz a melhores resultados no tratamento por OE de lixiviados de aterro sanitário, quer a nível de remoção de compostos poluentes, quer a nível de tempo de vida útil. O material de ânodo, não apresentando uma influência no processo de OE tão significativa como o material de cátodo, foi escolhido de entre os mais referidos na literatura, atendendo à sua disponibilidade e preço.

As condições experimentais de densidade de corrente aplicada, volume de solução e agitação foram escolhidas atendendo aos resultados anteriormente obtidos, pelo grupo de investigação onde o presente trabalho foi realizado, decorrentes do estudo do tratamento por OE de lixiviados de aterro sanitário. Atendendo às características do lixiviado em estudo, foram escolhidas as condições experimentais otimizadas que conduziram à remoção da matéria orgânica e azoto amoniacal com uma eficiência energética próxima dos 100%.

A duração dos ensaios de EO foi estipulada ser de múltiplos de 4 horas até que a CQO resultante do tratamento fosse inferior ao valor limite de descarga em meio hídrico, 150 mg L⁻¹ (DL236/98). Em todos os ensaios realizados, foram recolhidas amostras de 4 em 4 horas para determinação dos parâmetros de monitorização do processo e avaliação da toxicidade aguda.

Para avaliar a toxicidade aguda, foi usado como organismo teste o crustáceo *Daphnia magna*. A escolha deste organismo deveu-se ao fato de este ser um dos mais utilizados em testes de toxicidade, devido não só à sua relevância ecológica, mas também por motivos de logística laboratorial: são pequenos e fáceis de manter em cultura; apresentam um ciclo de vida curto e muito produtivo, originando, num breve período de tempo, uma grande quantidade de descendentes geneticamente idênticos, constituindo vantagem adicional a elevada sensibilidade a agentes químicos.

Para além da monitorização da CQO e toxicidade aguda, foram monitorizados outros parâmetros, nomeadamente carência bioquímica de oxigénio após período de incubação de 5 dias (CBO₅), índice de biodegradabilidade (CBO₅/CQO), carbonos total (CT), orgânico e inorgânico (CI), azotos total (NT), amoniacal (N-NH₃) e de Kjeldahl (TKN), nitratos (NO₃⁻), nitritos (NO₂⁻), cloretos (Cl⁻), cloratos (ClO₃⁻), percloratos (ClO₄⁻), níquel (Ni), zinco (Zn), chumbo (Pb), cádmio (Cd), pH e condutividade. Foi decidido monitorizar estes parâmetros uma vez que ajudam a compreender o mecanismo do processo de oxidação eletroquímica, uma vez que, por exemplo, o ClO₃⁻ e ClO₄⁻ são produtos da oxidação do Cl⁻, assim como o NO₂⁻ e NO₃⁻ são produtos da oxidação do N-NH₃, e a interpretar a evolução da toxicidade aguda, dado que alguns destes produtos da oxidação apresentam carácter tóxico.

1.3 - Estrutura da dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos principais. No primeiro capítulo, é feito o enquadramento do trabalho e são apresentadas as motivações para a sua realização. É identificado o objetivo do trabalho, a estratégia seguida para o alcançar e é feito um breve resumo da estrutura da dissertação.

De seguida, o segundo capítulo consiste numa revisão bibliográfica sobre o método eletroquímico utilizado neste trabalho, a oxidação eletroquímica, e a sua aplicação no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, e sobre a avaliação da toxicidade em lixiviados de aterros sanitários. São apresentados os fundamentos da oxidação eletroquímica, de modo a uma melhor compreensão das suas vantagens e limitações no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, e o efeito das principais variáveis em termos de eficiência do processo. Relativamente à avaliação da toxicidade, é apresentada uma breve contextualização sobre a ecotoxicologia e importância da avaliação toxicológica de lixiviados. A utilização de testes de toxicidade com organismos aquáticos é abordada e uma caracterização mais detalhada do organismo teste usado no presente trabalho (*Daphnia magna*) é apresentada.

No terceiro capítulo, é apresentada a caracterização do lixiviado utilizado neste trabalho e também uma descrição dos ensaios de oxidação eletroquímica e toxicológicos realizados e dos métodos analíticos usados na monitorização dos ensaios eletroquímicos.

No quarto capítulo é feita uma descrição do trabalho experimental desenvolvido e são apresentados os resultados obtidos. É feita ainda a discussão dos resultados.

Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões e as perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Fundamentos e revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos dos métodos eletroquímico e toxicológico utilizados neste trabalho e é feita uma revisão bibliográfica sobre a sua aplicação em lixiviados de aterro sanitário.

2.1 - Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica é um processo baseado na eletrólise do efluente que, na sua forma mais simples, consiste na oxidação dos poluentes existentes no efluente numa célula eletroquímica formada por dois elétrodos ligados por um circuito externo. A Figura 2.1 apresenta um diagrama conceitual de um reator eletroquímico simples para a oxidação eletroquímica de efluentes.

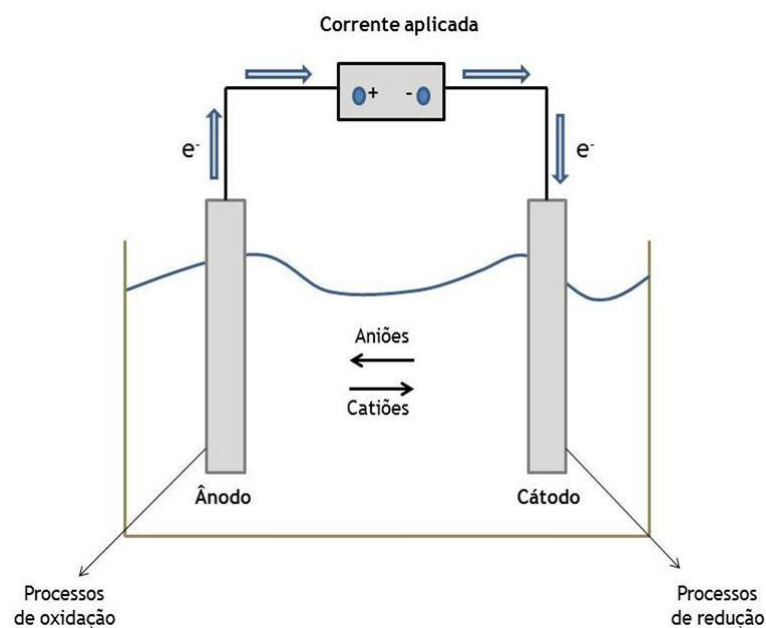


Figura 2.1 - Figura esquemática de um reator eletroquímico (adaptado de Anglada *et al.* (2009a)).

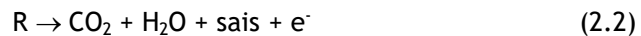
A transferência de elétrons entre a superfície dos elétrodos e as espécies presentes em solução conduz à oxidação dos poluentes. A oxidação eletroquímica de um efluente depende assim dos processos físicos e químicos que ocorrem na interface entre o ânodo e a solução, da difusão das espécies para a superfície do ânodo e da cinética com que as espécies se reduzem ou oxidam.

A oxidação eletroquímica de um efluente pode seguir dois caminhos distintos (Anglada *et al.*, 2009a; Martínez-Huitle e Ferro, 2006):

- conversão eletroquímica, na qual os compostos orgânicos (R) sofrem uma oxidação e transformação parcial, gerando uma nova variedade de subprodutos (RO), geralmente mais biodegradáveis (Equação 2.1);



- combustão eletroquímica, na qual os compostos orgânicos são completamente mineralizados, gerando água, dióxido de carbono e espécies inorgânicas (Equação 2.2).



De acordo com a literatura (Mohan *et al.*, 2007), o mecanismo de degradação eletroquímica de poluentes orgânicos é um fenômeno complexo, que pode seguir os dois caminhos em simultâneo. A extensão em que a conversão e combustão eletroquímicas ocorrem num processo de oxidação eletroquímica vai depender das características do efluente e fundamentalmente do material de ânodo utilizado (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Num processo de oxidação eletroquímica, a oxidação dos poluentes pode ocorrer de forma direta, através da transferência direta dos elétrons para o ânodo, ou por reação química com espécies eletrogeradas no ânodo, como por exemplo, radicais hidroxilo ou cloro ativo (Chiang *et al.*, 1995; Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Quando a oxidação ocorre diretamente na superfície do ânodo, podem distinguir-se duas etapas: (a) difusão dos poluentes a partir do seio da solução para a superfície do ânodo e (b) oxidação dos poluentes na superfície do ânodo (Figura 2.2).

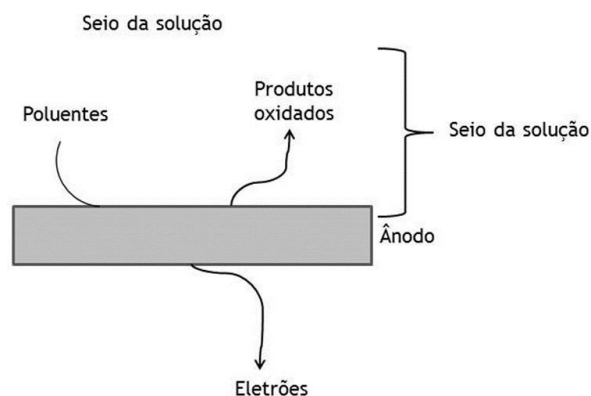


Figura 2.2 - Esquema do mecanismo de oxidação direta (adaptado de Deng e Englehardt (2007)).

Quando a oxidação ocorre através de espécies eletrogeradas no ânodo, os poluentes vão sendo destruídos por meio de reações de oxidação com as espécies oxidantes formadas, de acordo com o esquematizado na Figura 2.3.

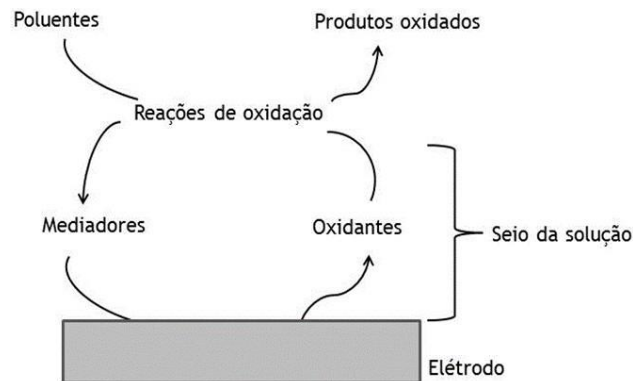
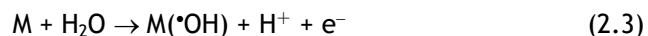


Figura 2.3 - Esquema do mecanismo de oxidação através de espécies eletrogeradas (adaptado de Deng e Englehardt (2007)).

Dependendo da composição do efluente, podem ser várias as espécies oxidantes formadas, no entanto, há uma que está sempre presente, o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). O radical hidroxilo resulta da oxidação das moléculas da água e apresenta um potencial de redução padrão superior a qualquer outra espécie oxidante. É um oxidante altamente reativo e não seletivo, capaz de promover a mineralização de uma ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais, especialmente do material de ânodo (Pignatello *et al.*, 2006). O material de ânodo influencia fortemente a seletividade e eficiência do processo de oxidação por radicais hidróxilo (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Para interpretar esta influência, foi sugerido um modelo para a oxidação de compostos orgânicos com radicais hidroxilo, considerando a existência de dois tipos de ânodos (M), ativos e não-ativos. De acordo com este modelo, existe uma reação inicial, que é comum para ambos os ânodos, e que corresponde à oxidação das moléculas de água a radicais hidroxilo (Equação (2.3)) (Comninellis, 1994; Panizza *et al.*, 2001).



A diferença de comportamento entre os diferentes ânodos deve-se à forma como os radicais hidroxilo se encontram na sua superfície. Para os ânodos ativos, haverá uma interação mais forte entre a superfície do ânodo e o radical hidroxilo, o que levará à formação de um superóxido (MO), de acordo com a equação (2.4).

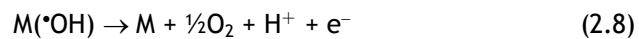
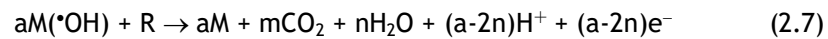


O par de oxidação/redução, MO/M irá agir como mediador na oxidação dos compostos orgânicos (Equação (2.5)), que por sua vez irá competir com a reação secundária da evolução do oxigênio que provém da decomposição do superóxido formado anteriormente (Equação (2.6)).



Para os ânodos não-ativos, as interações entre a superfície do ânodo e os radicais hidroxilo serão tão fracas, que irão permitir a reação direta dos compostos orgânicos com o M(*OH), para originar produtos completamente oxidados, como CO₂ e H₂O (Equação (2.7)).

Quanto mais fraca for a interação entre a superfície do ânodo e o radical hidroxilo, maior é a reatividade para a oxidação dos compostos orgânicos. Esta reação irá competir com as reações secundárias de M(*OH), como a oxidação direta a O₂ (Equação (2.8)), ou o consumo indireto através da dimerização para peróxido de hidrogênio (Equação (2.9)) (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).



Assim, de acordo com o modelo sugerido, os ânodos ativos favorecem a oxidação parcial e seletiva dos poluentes, enquanto que os inativos favorecem a mineralização. Exemplos de ânodos ativos são a Pt, o IrO₂ e o RuO₂, e de ânodos não-ativos o PbO₂, o SnO₂ e o BDD.

De entre os ânodos mais usados no processo de oxidação eletroquímica, os elétrodos de BDD têm sido referidos como os que conduzem a melhores taxas de oxidação de compostos orgânicos e a melhores eficiências de corrente (Anglada *et al.*, 2009a). Na oxidação eletroquímica com ânodo de BDD, ânodo de elevado sobrepotencial para a evolução de O₂, a degradação dos poluentes é mediada principalmente por radicais hidroxilo, formados na superfície do ânodo a partir da oxidação da água. Devido à superfície não ativa do ânodo de BDD, os radicais hidroxilo são fracamente adsorvidos, o que permite a mineralização não seletiva dos poluentes com elevada eficiência de corrente (Santos *et al.*, 2010). A mineralização não seletiva de uma vasta gama de poluentes orgânicos, levou a que este material de ânodo tenha vindo a ser aplicado no tratamento eletroquímico de efluentes complexos, como os lixiviados de aterro sanitário (Fernandes *et al.*, 2015).

2.2 - Tratamento eletroquímico de lixiviados de aterro sanitário

A aplicação do processo de oxidação eletroquímica ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários tem sido estudada por diversos autores (Fernandes *et al.*, 2015). Atendendo à marcada influência do material de ânodo neste processo, vários têm sido os materiais de ânodo aplicados, entre os quais o BDD, Ti/PbO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, grafite, sendo o BDD o mais estudado e aquele que revela resultados mais promissores (Fernandes *et al.*, 2015).

Existem vários estudos de OE aplicada a lixiviados de aterro sanitário que revelam remoções de 100% de CQO e azoto amoniacal quando o BDD é utilizado como material de ânodo (Anglada *et al.*, 2010a; Cabeza *et al.*, 2007a, 2007b). Um estudo comparativo entre o ânodo de BDD e ânodos de óxidos metálicos, TiRuSnO₂ e PbO₂, mostrou que, após 8 horas de eletrólise, o ânodo TiRuSnO₂ removeu apenas 35% de CQO, 52% de cor e 65% de azoto amoniacal. Com o ânodo de PbO₂, o azoto amoniacal e cor foram completamente removidos, mas a CQO não foi completamente removida. Pelo contrário, o BDD permitiu a remoção completa da CQO, cor e azoto amoniacal e também apresentou maior eficiência de corrente e menor consumo específico de energia (Panizza e Martínez-Huitle, 2013).

Existem, no entanto, outros materiais de elétrodo com resultados também muito promissores e que apresentam resultados próximos aos obtidos com o BDD. Também num estudo comparativo, em que o BDD foi comparado com ânodos de Ti/Pt/PbO₂ e Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ na degradação eletroquímica de um lixiviado de aterro sanitário, verificou-se que, apesar dos melhores resultados, em termos de remoção da CQO, terem sido obtidos com o BDD, os ânodos de óxidos metálicos promoveram remoções de CQO semelhantes às obtidas com o BDD e com consumos energéticos mais baixos (Fernandes *et al.*, 2014a).

Para além do material de ânodo, a densidade de corrente aplicada e a concentração de ião cloreto mostraram também ter uma grande influência na eficácia do tratamento de lixiviados de aterro sanitário pelo processo de oxidação eletroquímica. São vários os estudos que descrevem o aumento na remoção da CQO e azoto amoniacal com o aumento da densidade de corrente aplicada ou a concentração de iões cloreto (Fernandes *et al.*, 2015).

Na literatura encontram-se estudos de OE com lixiviados de aterro sanitário em que a densidade de corrente aplicada varia entre 20 e 3000 A m⁻². No entanto, é apontada uma densidade de corrente mínima de 50 A m⁻² como a necessária para conseguir uma oxidação efetiva dos poluentes (Cossu *et al.*, 1998).

Num estudo realizado por Anglada *et al.* (2009b), observou-se que um aumento da densidade de corrente de 300 para 450 A m⁻² não alterou significativamente a velocidade de remoção da matéria orgânica, no entanto, para densidades de corrente superiores, a velocidade de remoção da matéria orgânica aumentou com a densidade de corrente. Estes resultados foram explicados

pelos autores atendendo a que, para densidades de corrente mais baixas não há evolução de cloro no ânodo e, portanto, a oxidação da matéria orgânica é mediada pelos radicais hidroxilo. Para densidades de corrente superiores, a oxidação da matéria orgânica é promovida conjuntamente pelos radicais hidroxilo e espécies oxidantes cloradas. Noutro estudo, os mesmos autores concluíram que apesar do aumento da densidade de corrente levar a uma redução no tempo de eletrólise necessário para atingir os objetivos de remoção de CQO e azoto amoniacal, a carga elétrica envolvida é maior e, portanto, a eficiência do processo é menor. O consumo de energia necessário para reduzir a CQO de 860 para 160 mg L⁻¹, aumentou de 50 kW h (kg COD)⁻¹ para 160 kW h (kg COD)⁻¹ quando a densidade de corrente foi aumentada de 300 para 1200 A m⁻² (Anglada et al, 2010b).

Também, Zhang *et al.* (2010, 2011) descreveram um aumento na remoção de CQO com a densidade de corrente, mas apenas até um certo valor de densidade de corrente, a partir do qual, um aumento adicional conduziu a uma diminuição na velocidade de remoção da CQO. Este comportamento foi explicado pelos autores considerando que, para densidades de corrente inferiores, a oxidação eletroquímica da matéria orgânica através de radicais hidroxilo é favorecida em detrimento da evolução do cloro no ânodo e, portanto, o aumento da densidade de corrente leva ao aumento da velocidade de remoção da CQO. Aumentos adicionais da densidade de corrente, aumentam a geração de cloro e, conseqüentemente, inibem a oxidação eletroquímica através dos radicais hidroxilo. Nestas condições, a remoção de azoto amoniacal é dominante na competição entre a oxidação indireta, através de cloro ativo, de azoto amoniacal e CQO e, conseqüentemente, a velocidade de remoção de CQO diminui com a densidade de corrente.

Cabeza *et al.* (2007a, 2007b) e Urtiaga *et al.* (2012) observaram que a oxidação do azoto amoniacal ocorre a uma velocidade mais baixa que a da CQO e que a evolução do cloro é potenciada quando a CQO apresenta valores mais baixos, conduzindo à oxidação indireta do azoto amoniacal. Os autores observaram também que, a adição de iões cloreto aumenta a eficácia do tratamento.

Pérez *et al.* (2012) verificaram que a oxidação do azoto amoniacal, no tratamento eletroquímico de lixiviados de aterro sanitário utilizando o BDD, conduz à formação de N₂ e nitrato como principais produtos da oxidação. Verificaram ainda que, na presença de concentrações elevadas de cloreto, o principal produto de oxidação é o N₂, tendo a percentagem de azoto amoniacal oxidado a N₂ aumentado de 74 para 85% quando a concentração de cloreto foi aumentada de 5000 para 20 000 mg L⁻¹. Relativamente à oxidação de azoto amoniacal a nitrato, observou-se o efeito oposto, uma vez que diminuiu de 26 para 15%, quando a concentração de cloreto passou de 5000 para 20 000 mg L⁻¹.

Apesar do aumento da concentração de cloreto ter um efeito positivo na oxidação da matéria orgânica e azoto amoniacal, verificou-se que, na presença de elevadas concentrações de

cloreto, são formados alguns compostos orgânicos clorados, como resultado da oxidação da matéria orgânica, e que a sua concentração aumenta continuamente com o tempo de tratamento (Anglada *et al.*, 2011).

Para além da remoção da CQO, azoto amoniacal e cor, já referidas, a oxidação eletroquímica de lixiviados de aterro sanitário tem mostrado ser também eficaz no aumento do índice de biodegradabilidade do lixiviado e na remoção de metais por deposição na superfície do cátodo (Fernandes *et al.*, 2014b).

2.3 - Ecotoxicologia e Avaliação Toxicológica

O termo ecotoxicologia foi introduzido na 2ª metade do século XX, mais precisamente em 1969, por René Truhaut que propôs uma extensão natural da toxicologia aos efeitos ecológicos dos poluentes (Hoffman *et al.*, 2003). Existem inúmeras definições possíveis para esta nova ciência, no entanto todas elas partilham o facto de se tratar de uma ciência multidisciplinar que pressupõe o estudo dos efeitos de contaminantes a níveis organizacionais superiores (i.e., a partir da população) (Hoffman *et al.*, 2003). De uma forma geral, a ecotoxicologia tem como objetivo explicar e prever efeitos ou fenómenos de exposição a vários níveis de organização biológica (e.g. população, ecossistema, biosfera), sendo que as explicações e modelos essenciais incluem o uso de toxicologia convencional associada a diferentes disciplinas científicas, incluindo por exemplo ecologia, química, genética, fisiologia, biologia, hidrologia e bioquímica (Klaassen, 2008).

Com a necessidade de prever efeitos importantes para populações, comunidades, ecossistemas e outras entidades de nível superior tornou-se cada vez mais relevante a utilização de modelos de causa-efeito relevantes para estes níveis superiores, onde a organização biológica é incorporada nos modelos convencionais de toxicologia (Klaassen, 2008). De facto, o reconhecimento de que o efeito dos stressores naturais e antropogénicos sobre os ecossistemas e a saúde humana estão interligados mudou a abordagem relativa à avaliação de risco. A avaliação da toxicidade de uma determinada substância química é, atualmente, realizada através de uma abordagem holística que integra para além das tradicionais análises químicas a utilização de uma bateria de testes de toxicidade em organismos. O princípio fundamental destes testes é de que a resposta de um organismo à presença de um determinado produto químico é dependente da dose da substância química em causa (Adam *et al.*, 2003). Assim, os testes são desenhados por forma a descrever uma relação de causa-efeito, normalmente traduzida numa curva dose-resposta.

Do ponto de vista prático, a ecotoxicologia informa sobre os riscos ecológicos associados à contaminação. O risco para entidades ecológicas é estimado ou previsto combinando

informações de exposição e efeito. O risco pode envolver uma diminuição da aptidão dos indivíduos, o aumento do risco de extinção da população local, a diminuição da diversidade de espécies, a diminuição do ciclo de nutrientes ou a produtividade primária. Uma vez que os possíveis pontos de vista ecológicos são tão diversos, o quadro de risco ecológico tende a ser mais flexível que o da avaliação convencional dos riscos para a saúde humana (Klaassen, 2008).

2.4 - Avaliação da toxicidade em lixiviados de aterro sanitário

Os lixiviados são uma mistura complexa de químicos, dificultando a avaliação do risco para os ecossistemas aquáticos por meio de técnicas químicas de identificação (Thomas *et al.*, 2008). Por outro lado, os lixiviados contêm inúmeros químicos tóxicos pelo que par além da análise química dos compostos presentes nos lixiviados é importante avaliar a sua possível toxicidade. Os testes de toxicidade usando espécies representativas de diferentes níveis tróficos são um método de previsão do risco das descargas de lixiviados de aterros superior à análise química (Thomas *et al.*, 2008). Assim, a avaliação da toxicidade dos lixiviados é fundamental para estimar o impacto que a sua descarga exerce sobre os ecossistemas aquáticos. Um dos bioensaios mais utilizados internacionalmente para a avaliação de toxicidade de químicos e para a monitorização de efluentes e águas contaminadas é o teste agudo com dáfnias, em particular com *Daphnia magna*. Este teste é utilizado na verificação de conformidade (*Regulatory Compliance*) de efluentes industriais (e.g., setores ligados à pasta de papel e indústria mineira) e como um dos elementos nas baterias de testes de toxicidade usados pelos reguladores na avaliação de risco ecológico de químicos produzidos pela indústria.

2.5 - Organismo teste: *Daphnia magna*

Daphnia magna (Straus, 1820), é um pequeno crustáceo planctónico, com cerca de 5 a 6 mm de comprimento, que habita ecossistemas aquáticos de água doce como por exemplo rios, albufeiras, lagos e pequenos charcos (Figura 2.4). Alimentam-se de fitoplâncton (por exemplo de algas verdes, protozoários e bactérias, e servem como fonte de carbono para níveis tróficos superiores, incluindo alguns invertebrados e peixes. Sendo consumidores primários ocupam uma posição chave na cadeia alimentar, desempenhando um papel fundamental no equilíbrio do ecossistema aquático.

D. magna pode reproduzir-se sexuadamente ou assexuadamente. Geralmente, sob condições ótimas como aquelas que existem num laboratório, as dáfnias reproduzem-se assexuadamente por partenogénese cíclica. Em condições ótimas de alimentação, qualidade da água,

temperatura (20°C) e fotoperíodo (16:8) as fêmeas dão origem à primeira ninhada por volta do 10º dia, e posteriormente a cada 3 dias. Uma única ninhada pode dar origem entre 30 a 50 juvenis que são clones uns dos outros, i.e., são geneticamente semelhantes. Este último aspecto é particularmente importante uma vez que diminui um fator importante de variabilidade, constituindo uma enorme vantagem deste organismo.



Figura 2.4 - Fotografia de uma fêmea adulta de *Daphnia magna* com uma ninhada de ovos visível na câmara de incubação (adaptado de Ebert (2005)).

D. magna é um dos organismos mais utilizados em testes de toxicidade devido não só à sua relevância ecológica, mas também porque a sua cultura em laboratório é fácil, com um ciclo reprodutivo curto, produzindo, num breve período de tempo, uma grande quantidade de descendentes geneticamente idênticos. Para além disso são pequenos o que logisticamente é uma vantagem importante, particularmente quando se pretende avaliar a toxicidade de vários compostos ou misturas de compostos em simultâneo. Estes fatores aliados a uma elevada sensibilidade a químicos torna as dáfnias como candidatos ideais a organismo teste.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo apresenta-se a caracterização do lixiviado utilizado neste trabalho e é feita uma descrição dos ensaios de oxidação eletroquímica e toxicológicos realizados e dos métodos analíticos usados na monitorização dos ensaios eletroquímicos.

3.1 - Caracterização do lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado de aterro sanitário utilizado neste trabalho foi recolhido em setembro de 2016 numa ETAL de um sistema de gestão de resíduos sólidos urbanos (SGRU), Ecobeirão.

Este SGRU, situado no concelho de Tondela, abrange 19 municípios e serve uma população de aproximadamente 368.000 habitantes, recebendo anualmente mais de 131.000 toneladas de resíduos sólidos urbanos. Das suas infraestruturas faz parte uma ETAL com capacidade de tratar diariamente até 175 m³ de lixiviados. O tratamento existente compreende dois sistemas de osmose inversa seguidos de um sistema de stripping.

A amostra de lixiviado utilizada neste trabalho foi recolhida no tanque de homogeneização, antes de qualquer tipo de tratamento, e foi mantida refrigerada até à sua utilização, a fim de manter as suas características iniciais. A caracterização da amostra foi realizada logo após a sua recolha e imediatamente antes da sua utilização em cada ensaio eletroquímico, não tendo sido encontrada diferença significativa nos valores dos parâmetros.

A Tabela 3.1 apresenta a caracterização da amostra de lixiviado utilizada no presente trabalho (valor médio \pm desvio padrão).

Tabela 3.1 - Caracterização da amostra de lixiviado de aterro sanitário utilizada no presente trabalho.

Parâmetro	Valor médio (\pm desvio padrão)
CQO / g L ⁻¹	11,9 \pm 0,7
CBO ₅ / g L ⁻¹	1,62 \pm 0,07
CBO ₅ /CQO	0,14
CT / g L ⁻¹	9,0 \pm 0,2
CO / g L ⁻¹	4,9 \pm 0,1
Cl / g L ⁻¹	4,1 \pm 0,1
NT / g L ⁻¹	4,7 \pm 0,3
TKN / g L ⁻¹	4,4 \pm 0,2
N-NH ₃ / g L ⁻¹	3,9 \pm 0,2
Cloreto / g L ⁻¹	7,2 \pm 0,3
Níquel / mg L ⁻¹	1,32 \pm 0,06
Zinco / mg L ⁻¹	0,65 \pm 0,01
Chumbo / mg L ⁻¹	0,30 \pm 0,02
Cádmio / mg L ⁻¹	0,069 \pm 0,003
Toxicidade aguda (EC ₅₀ (48h)/UT*)	1.01% / 98.6
pH	8,4 \pm 0,1
Condutividade / mS cm ⁻¹	48,3 \pm 0,6

*UT - Unidades tóxicas (UT=100/EC₅₀, 10<UT<100: Muito tóxico (Pablos *et al.*, 2011))

3.2 - Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em modo descontínuo com agitação, de 200 rpm, utilizando um ânodo e um cátodo colocados na vertical e paralelamente, com uma distância entre eles de 0,5 cm, mergulhados em 300 mL de solução. Na Figura 3.1 é apresentada uma figura esquemática da célula eletroquímica utilizada.

O material de ânodo utilizado foi o BDD, ânodo comercial, adquirido à Adamant Technologies, com uma área útil de 20 cm². Como material de cátodo, foi utilizada uma chapa de aço inox com área idêntica à do ânodo.

A densidade de corrente aplicada foi a mesma para todos os ensaios realizados, 700 A m⁻², tendo sido utilizada uma fonte de alimentação GW, Lab DC, modelo GPS-3030D (0-30 V, 0-3 A).

Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado. A duração dos ensaios variou entre 4 e 36 horas, tendo, em todos os ensaios, sido recolhidas amostras a cada 4 horas, para realização de determinações analíticas e monitorização dos ensaios.



Figura 3.1 - Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada.

3.3 - Ensaio de toxicidade com *Daphnia magna*

Os ensaios toxicológicos foram realizados utilizando o crustáceo de água doce *D. magna*, cultivado em laboratório sob condições padronizadas. De uma forma simplificada, fêmeas adultas de *D. magna* (30 indivíduos por cada recipiente de 1 L) foram mantidas em meio ASTM (*American Society of Testing Materials*) sob condições de temperatura e luz controladas ($T = 20 \pm 1$ °C; fotoperíodo: 12 horas de luz/12 horas no escuro). As dáfias foram alimentadas diariamente com uma suspensão da alga verde *Raphidocelis subcapitata* ($3,0 \times 10^5$ células mL⁻¹). O meio de cultura, contendo extrato de algas marinhas, foi mudado 3 vezes por semana. As dáfias adultas foram isoladas e mantidas em copos de vidro de 100 mL, nas mesmas condições padrão. Para a realização dos ensaios de toxicidade foram utilizadas as 3^a, 4^a e 5^a ninhadas, sendo que os animais da 6^a ninhada foram utilizados para iniciar novas culturas.

3.3.1 - Teste de validação com dicromato de potássio

O método OCDE 202 (OECD/OCDE, 2004) recomenda que seja realizado, preferencialmente todos os meses e pelo menos duas vezes por ano, um teste de toxicidade utilizando uma substância de referência, como o dicromato de potássio, a fim de avaliar a sensibilidade dos organismos. Assim, conforme proposto pela OCDE, antes da realização dos ensaios de toxicidade com as amostras reais, foram feitos testes de toxicidade aguda de 24 horas com K₂Cr₂O₇. Foram preparadas cinco concentrações diferentes de K₂Cr₂O₇ em meio ASTM e testadas em quadruplicado conjuntamente com um controle (meio ASTM). Para cada réplica, 5 neonatos com menos de 24 h foram expostos à solução de teste durante 24 h (Figura 3.2). Após este período de exposição, o número de dáfias imobilizadas foi registrado e a concentração responsável por 50% de imobilização (EC₅₀) calculada usando o software Sigmaplot (v12.5).

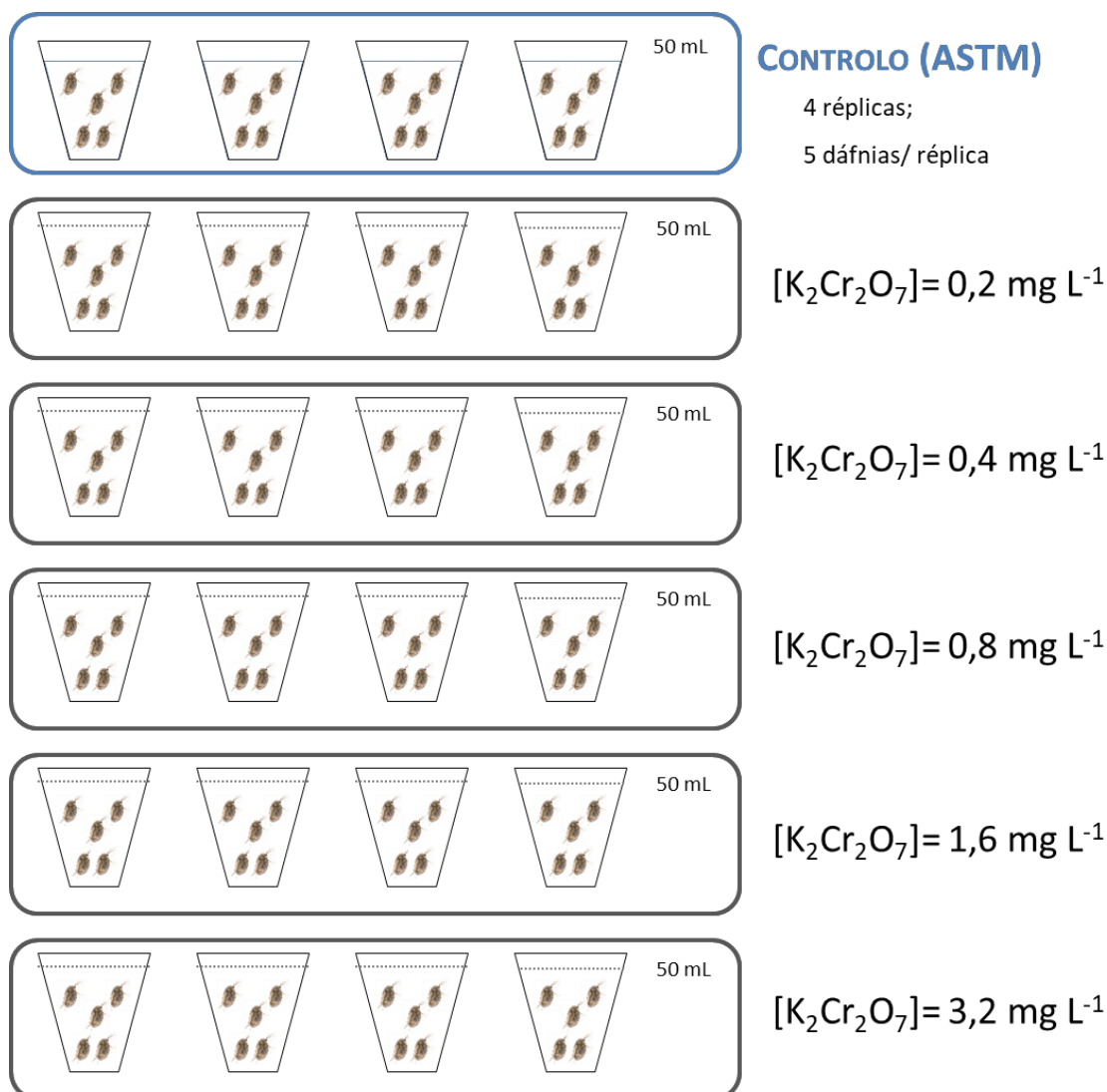


Figura 3.2 - Esquema representativo do protocolo experimental utilizado no teste de validação com o tóxico de referência dicromato de potássio.

3.3.2 - Teste de toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda foram realizados utilizando neonatos com menos de 24 horas, da 3ª à 5ª ninhada, de acordo com o estabelecido no método OCDE 202 (OECD/OCDE, 2004). Para cada amostra (0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 h) foram realizadas diferentes diluições (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0%), sendo que, para cada diluição foram preparadas 5 réplicas, com 5 neonatos cada. No total foram avaliadas 70 condições com cinco replicados cada. As dáfias imobilizadas após 24 e 48 horas de exposição foram contabilizados e registados para posterior cálculo do EC₅₀. Todos os testes foram realizados no prazo de 1 semana após obtenção das amostras, tendo estas sido mantidas no escuro, a 4 °C.

3.4 - Métodos analíticos

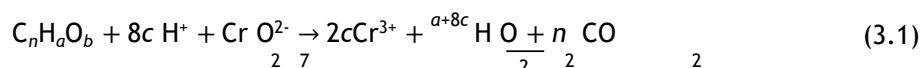
Nesta secção, são apresentados os diferentes métodos analíticos utilizados para caracterização das amostras e monitorização dos ensaios.

A caracterização das amostras e monitorização dos ensaios foi realizada através de diferentes parâmetros, nomeadamente, CQO, CBO₅, índice de biodegradabilidade, carbonos total, orgânico e inorgânico, azotos total, amoniacal e de Kjeldahl, nitratos, nitritos, cloretos, cloratos, percloratos, níquel, zinco, chumbo, cádmio, pH e condutividade. Nos subcapítulos seguintes, é apresentada uma breve descrição dos métodos analíticos e equipamento utilizados para determinar cada parâmetro.

3.4.1 - Carência química de oxigénio

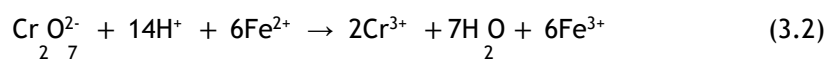
O parâmetro CQO é comumente usado para medir, de forma indireta, a quantidade de matéria orgânica existente em águas e efluentes. Representa a quantidade de oxigénio equivalente à porção de matéria orgânica, presente na água ou efluente, que é suscetível de ser oxidada por um oxidante químico forte. Assim, os valores da CQO são expressos em termos de concentração de oxigénio.

O método utilizado neste trabalho para a determinação da CQO foi o método titulométrico com refluxo fechado, que envolveu a oxidação das amostras através de dicromato de potássio em excesso, de acordo com o descrito na secção 5220C do Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005). Neste método, a oxidação da matéria orgânica presente nas amostras é efetuada pelo dicromato (agente oxidante forte) de acordo com a Equação 3.1:



Nestas condições, a matéria orgânica é oxidada a dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), com redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente a crómio trivalente.

Atendendo à elevada concentração de cloretos existente na amostra estudada neste trabalho, e à interferência destes na determinação da CQO, o método utilizado foi adaptado de acordo com o descrito por Freire e Sant'Anna (1998). Assim, a digestão das amostras ocorreu em solução fortemente ácida com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio, que estava em excesso, e contendo também um catalisador de prata para oxidar compostos orgânicos resistentes e sulfato de mercúrio para reduzir interferências da oxidação dos iões cloreto. A digestão em refluxo fechado foi realizada utilizando um termo-reator Merck Spectroquant TR 420, durante 2 h a 150 °C. Após a digestão, o dicromato não reduzido foi titulado com sulfato ferroso amoniacal (SFA), usando ferroína como indicador. A reacção entre o SFA e o dicromato é traduzida pela Equação 3.2:



A partir da quantidade de dicromato não reduzida, foi calculada a quantidade de dicromato consumida, que é equivalente à quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica, e determinada a CQO em miligramas de oxigénio por litro de amostra.

3.4.2 - Carência bioquímica de oxigénio e índice de biodegradabilidade

A carência bioquímica de oxigénio (CBO) representa a quantidade de oxigénio necessária ao metabolismo microbiano da matéria orgânica dissolvida existente em amostras de água e efluentes. A sua função é semelhante à da CQO, uma vez que ambas medem a quantidade de matéria orgânica existente em águas e efluentes. No entanto, a CQO é menos específica, pois mede tudo o que pode ser oxidado quimicamente, enquanto que a CBO avalia apenas a matéria orgânica biologicamente ativa. Embora não seja uma determinação quantitativa precisa, é amplamente utilizada como um índice da matéria orgânica biodegradável presente numa água ou efluente, sendo um parâmetro importante para avaliar a qualidade dos tratamentos de efluentes.

A determinação do CBO é um processo lento, que teoricamente requer um tempo infinito para ser concluído. Usualmente, determina-se a CBO₅, que corresponde a um período de incubação de 5 dias, em que cerca de 60-70% da matéria orgânica foi degradada.

Neste trabalho, foi determinada a CBO₅ utilizando o método respirométrico, de acordo com o procedimento descrito na Seção 5210D Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005). Este método proporciona a medição direta do oxigénio consumido pelos microrganismos a partir de um ambiente enriquecido com ar, após 5 dias de incubação, num recipiente fechado, em condições de temperatura constante (20 ± 1 °C) e agitação contínua. Os ensaios para a determinação da CBO₅ foram realizados utilizando biomassa liofilizada, PolySeed, comercialmente disponível. Foram utilizadas cabeças de medição OxiTop®, que relacionam a absorção de oxigénio com a mudança de pressão causada pelo consumo de oxigénio, a volume constante. A temperatura constante e agitação contínua foram asseguradas através da utilização de uma incubadora WTW TS 606-G/2-i e de um sistema de agitação indutivo WTW Oxitop IS 12, respetivamente.

O índice de biodegradabilidade permite avaliar a aptidão do efluente para ser degradado biologicamente. Relaciona a CBO₅ com a CQO e é dado pela razão destes dois parâmetros (CBO₅/CQO). Quando o índice de biodegradabilidade apresenta valores inferiores a 0,2, o efluente é muito difícil, ou mesmo impossível, de biodegradar. Quanto mais elevado for o índice de biodegradabilidade, mais fácil será a biodegradação.

3.4.3 - Carbono total, orgânico e inorgânico

O carbono total corresponde à quantidade total de carbono (orgânico e inorgânico) existente numa amostra. Ao contrário da CQO e CBO₅, o CT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica.

No presente trabalho, o CT foi determinado pelo método de combustão de alta temperatura, descrito na Seção 5310B do Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005), através de um analisador de carbono Shimadzu TOC-VCPH. Neste equipamento, através de um processo automatizado, a amostra é injetada numa câmara de combustão de quartzo a 680°C, contendo um catalisador de platina numa atmosfera rica em oxigénio. A água é vaporizada, e o carbono orgânico e inorgânico da amostra são oxidados a CO₂, sendo este quantificado por meio de um detetor de infravermelhos não dispersivo. O valor de carbono total obtido é dado diretamente pelo equipamento em mg C L⁻¹.

O analisador de carbono utilizado permite também a determinação do carbono inorgânico e orgânico existente numa amostra. Para a determinação do CI, a amostra é injetada, através de um processo automatizado, numa câmara de reação onde é acidificada, e todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂, sendo este quantificado no detetor mencionado anteriormente e o seu valor dado diretamente em mg C L⁻¹. Relativamente ao CO, a sua determinação não é realizada por medição direta, mas sim através da diferença entre os valores de CT e CI, sendo o seu valor dado diretamente pelo equipamento em mg C L⁻¹.

Para cada análise, os valores de CT e CI obtidos correspondem à média de, pelo menos, duas determinações. Regularmente, foram traçadas curvas de calibração utilizando soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio.

Previamente à realização da análise das amostras, estas foram filtradas usando filtros de fibra de vidro Whatman GF/F 0,45 µm. Assim, as quantidades de CT, CI e CO analisadas correspondem à fração dissolvida existente nas amostras.

3.4.4 - Azoto total, azoto de Kjeldahl e amoniacal

O azoto total corresponde à quantidade total de azoto (orgânico e inorgânico) existente numa amostra. No presente trabalho, o NT foi determinado através de um analisador de azoto, Shimadzu TNM-1, acoplado ao analisador de carbono, Shimadzu TOC-VCPH. Neste equipamento, todo o azoto existente nas amostras é primeiramente convertido a monóxido de azoto e dióxido de azoto, por combustão catalítica num forno. De seguida, as espécies azotadas reagem com ozono para formar um estado excitado de dióxido de azoto. Ao retornar ao estado fundamental, a energia emitida é medida, através de um detetor de quimiluminescência, e convertida em mg N L⁻¹, valor dado diretamente pelo equipamento. Previamente à realização da análise das

amostras, estas foram filtradas usando filtros de fibra de vidro Whatman GF/F 0,45 µm. Assim, a quantidade de NT analisada corresponde à fração dissolvida existente nas amostras.

O azoto de Kjeldahl corresponde à quantidade de azoto orgânico e amoniacal existente numa amostra. No presente trabalho, a determinação do TKN seguiu o procedimento descrito na secção 4500-Norg B do Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005), utilizando um digestor Kjeldatherm e um destilador Vapodest 20s, ambos da marca Gerhardt, e um titulador automático Metrohm 876 Dosimat Plus. O método utilizado consistiu em aquecer as amostras com ácido sulfúrico, para oxidar os compostos de azoto orgânico e libertar o azoto reduzido na forma de sulfato de amónio. Nesta etapa, adicionou-se ainda sulfato de potássio, para aumentar o ponto de ebulição, e sulfato de cobre, como catalisador. As amostras foram colocadas no digestor durante 30 minutos a 250 °C e após esse tempo a temperatura foi aumentada para 410 °C, tendo as amostras permanecido a esta temperatura durante mais 30 minutos. Após a digestão das amostras, adicionou-se hidróxido de sódio e as amostras resultantes foram destiladas utilizando uma solução de ácido bórico com uma mistura de indicadores (vermelho de metilo e azul de metileno). O azoto amoniacal presente nas amostras, correspondente à quantidade de azoto orgânico e amoniacal existente nas amostras iniciais, reagiu com o ácido bórico e foi determinado de forma indireta pela titulação do ião borato formado com uma solução padrão de H₂SO₄ 0,2 N.

A determinação do azoto amoniacal seguiu o procedimento descrito nas secções 4500-NH₃ B e C do Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005), utilizando os mesmos equipamentos de destilação e titulação referidos para o TKN. O procedimento realizado para a determinação azoto amoniacal foi semelhante ao descrito para o TKN, mas sem a etapa da digestão das amostras. Numa primeira fase, as amostras foram tamponadas a pH 9,5 com uma solução tampão de borato, para diminuir a hidrólise de cianatos e compostos de azoto orgânico. De seguida, foram destiladas utilizando a solução de ácido bórico contendo a mistura de indicadores, referida na determinação do TKN, e tituladas com a solução padrão de H₂SO₄ 0,2 N, também já referida.

3.4.5 - Cromatografia iónica

A cromatografia iónica é um processo que permite a separação dos iões devido à sua afinidade com o permutador de iões. Este processo de cromatografia pode ser dividido em quatro passos importantes: injeção do eluente para equilibrar a coluna, injeção da amostra, separação da amostra e eluição do analito. Através da eluição, o eluente injetado irá transportar o composto a analisar através da coluna. Os iões do analito serão retidos na coluna através de interações de coulomb. A superfície da fase estacionária dispõe de grupos funcionais que interagem com a carga inversa do analito. À medida que a amostra é eluída através da coluna, os iões do analito interagem de maneira diferente com a fase estacionária, pois a afinidade dos iões

presentes na amostra com a fase estacionária depende principalmente da carga do ião e do seu raio.

No presente trabalho, a cromatografia iônica foi utilizada para detectar e quantificar os iões NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , ClO_3^- e ClO_4^- nas amostras em estudo. Foi utilizado um equipamento Shimadzu 10Avp HPLC, acoplado com um detetor de condutividade Shimadzu CDD 10Avp. Os aniões foram separados usando uma coluna IC I-524A Shodex (4,6 mm ID × 100mm) a 40°C. A eluição foi feita em modo isocrático usando uma solução aquosa de 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM de tris-(hidroximetil)-aminometano como fase móvel, a um fluxo constante de 1,5 ml min⁻¹.

As concentrações dos diferentes iões foram determinadas usando retas de calibração, preparadas com as respectivas soluções padrão.

3.4.6 - Espectrofotometria de absorção atômica por chama

A espectrofotometria de absorção atômica por chama é uma técnica muito utilizada na detecção de metais e metaloides existentes numa amostra. Esta técnica baseia-se no fato dos metais no seu estado fundamental absorverem luz em comprimentos de onda específicos. Os iões metálicos existentes em solução são convertidos ao seu estado atômico por meio de uma chama, cuja temperatura varia entre 2100 e 2800 °C. A radiação de comprimento de onda específico é proporcionada por uma lâmpada de cátodo oco, constituída por um ânodo e um cátodo que contêm o elemento ao qual a lâmpada se destina. Através da medição da quantidade de radiação absorvida, é determinado quantitativamente o metal presente.

No presente trabalho, a espectrofotometria de absorção atômica por chama foi utilizada para detectar e quantificar os metais Ni, Zn, Pb e Cd nas amostras em estudo. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer AAnalyst 800.

A determinação da quantidade total de cada metal presente nas amostras envolve a solubilização desses mesmos metais. Assim, antes de realizar as análises de absorção atômica por chama, as amostras foram submetidas a um ataque/tratamento, que consistiu na digestão ácida das amostras, seguindo um procedimento adaptado do Standard Methods (Eaton *et al.*, 2005) e Sabejeje *et al.* (2014):

- num copo, a 50 mL de amostra, foram adicionados 5 mL de HNO_3 e a mistura foi aquecida até ebulição e evaporada até ao volume final de 20 mL. A mistura foi retirada da placa de aquecimento e, após arrefecimento, foram adicionados 5 mL de HNO_3 . O copo foi coberto com um vidro de relógio e colocado novamente na placa de aquecimento. A temperatura foi aumentada até refluxo suave. Quando se observou uma solução de cor clara, indicando digestão completa da amostra, a mistura foi removida da placa de aquecimento. Após arrefecimento, foram adicionados 2 mL de HNO_3 e aqueceu-se a mistura até a dissolução

completa do precipitado existente. Retirou-se o copo da placa de aquecimento e deixou-se arrefecer a mistura. De seguida, foram adicionados à mistura 10 mL de solução de HCl (5 mL de HCl a 37% + 5 mL de água ultrapura). O copo foi coberto com um vidro de relógio e colocado na placa de aquecimento, onde ficou em refluxo suave durante 30 minutos. Após arrefecimento, as paredes do copo e o vidro do relógio foram lavados com água ultrapura e a mistura foi filtrada, transferida para um balão volumétrico de plástico de 50 mL e diluída com água ultrapura, obtida com o equipamento Milli-Q®.

As concentrações dos diferentes metais foram determinadas usando retas de calibração, preparadas com as respetivas soluções padrão.

3.4.7 - pH e condutividade

As medições de pH e condutividade foram realizadas utilizando um medidor de pH HANNA HI 931400 e um condutímetro Mettler Toledo SevenEasy S30K, respetivamente. Antes das medições, as amostras foram termostatizadas a 20°C.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, de acordo com o objetivo proposto e a estratégia delineada.

4.1 - Remoção de matéria orgânica

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os decaimentos da CQO e carbonos total, orgânico e inorgânico e, respectivamente, ao longo do tempo de tratamento.

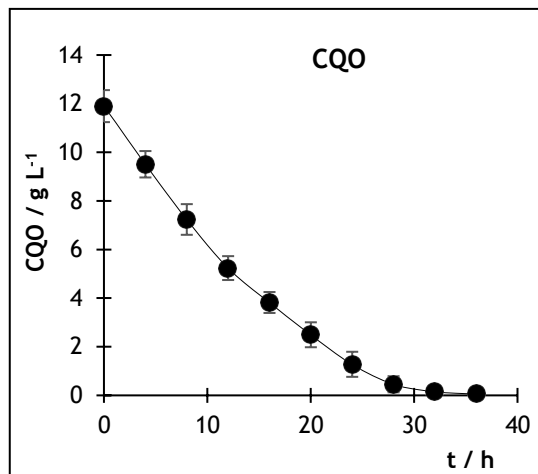


Figura 4.1 - Variação da CQO ao longo do tempo de tratamento.

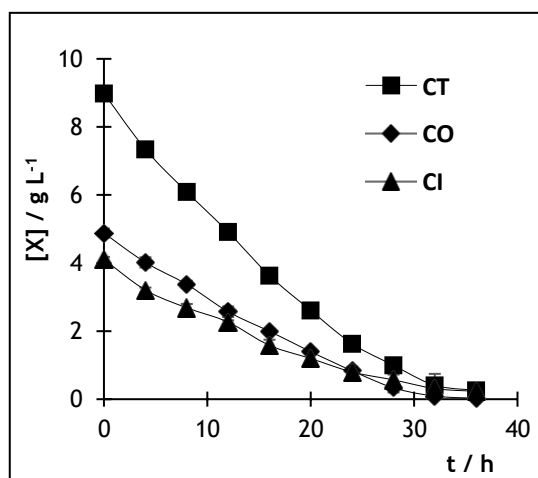


Figura 4.2 - Variação dos carbonos total, orgânico e inorgânico ao longo do tempo de tratamento.

Pelas figuras, pode observar-se que, até aproximadamente às 16-20 horas de tratamento, houve uma diminuição linear regular da matéria orgânica, caracterizada pelos valores de CQO e CO, típica de um processo eletroquímico em controlo de corrente. Este comportamento era esperado e pode ser explicado pelos elevados valores de CQO e CO apresentados pelo lixiviado nestas primeiras horas de ensaio. Nestas condições, a quantidade de matéria orgânica a ser oxidada está em excesso relativamente à quantidade de oxidantes a ser produzidos, e à medida em que os oxidantes vão sendo formados, são logo consumidos na oxidação da matéria orgânica.

Para tempos de tratamento superiores, a concentração da matéria orgânica foi significativamente reduzida e observou-se um comportamento de decaimento diferente, uma vez que nestas condições o processo eletroquímico é principalmente controlado pela difusão das espécies a oxidar à superfície do eléctrodo. Assim, verifica-se que quanto mais baixa a quantidade de matéria orgânica existente, mais lenta é a velocidade de remoção.

O tempo de tratamento foi prolongado até que a CQO da solução tratada estivesse abaixo do limite de descarga legal (150 mg L^{-1}). Assim, após 36 horas de tratamento, os valores de CQO, CT, CO e CI obtidos foram, respetivamente, 54, 263, 33 e 230 mg L^{-1} , estando a maior do carbono ainda existente na forma de carbono inorgânico.

O índice de biodegradabilidade do lixiviado foi também avaliado ao longo do tratamento e os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.3. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que não houve variação significativa do índice de biodegradabilidade durante as primeiras 20 horas de tratamento. No entanto, após esse tempo, o índice de biodegradabilidade aumentou exponencialmente, atingindo o valor de 0,84 após as 36 horas de tratamento.

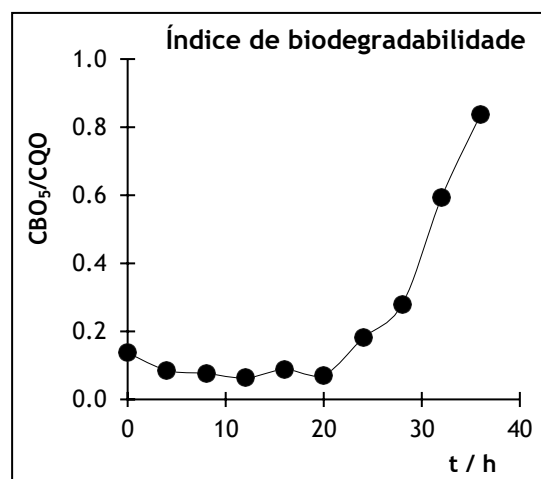


Figura 4.3 - Evolução do índice de biodegradabilidade ao longo do tempo de tratamento.

O estado estacionário observado até às 20 horas pode ser explicado pela elevada quantidade de matéria orgânica existente, nas primeiras horas de ensaio, e pela formação de intermediários não biodegradáveis. Ao continuar o processo de oxidação, foram-se formando intermediários mais oxidados, tais como ácidos carboxílicos de cadeia curta, conhecidos por

estarem presentes na fase final do tratamento de OE e que são facilmente biodegradados (Brillas e Martínez-Huitle, 2015; Panizza e Cerisola, 2009).

4.2 - Remoção de azoto amoniacal

A Figura 4.4 apresenta o decaimento do azoto amoniacal ao longo do tempo de tratamento. Pela figura, pode observar-se uma diminuição regular ao longo do tempo, sendo esta forma de azoto inexistente no fim das 36 horas de tratamento.

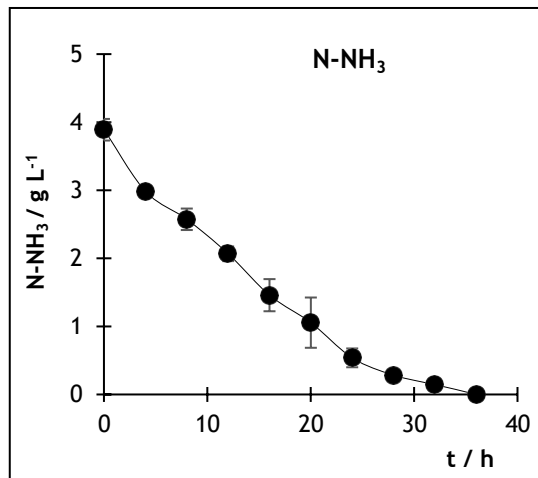
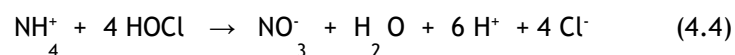
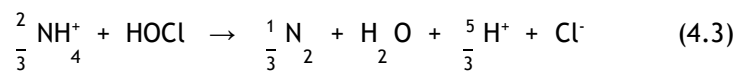
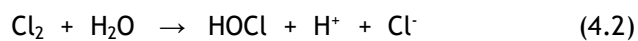


Figura 4.4 - Variação do azoto amoniacal ao longo do tempo de tratamento.

De acordo com a literatura, considerando a elevada concentração de cloreto existente no lixiviado ($7,2 \text{ g L}^{-1}$), a remoção de azoto amoniacal deve ocorrer principalmente por oxidação indireta, mediada por espécies de cloro ativo formadas a partir da oxidação direta do cloreto, originando N_2 e nitrato, de acordo com as Equações 4.1 a 4.4 (Pérez *et al.*, 2012).



Como pode ser visto na Tabela 3.1, cerca de 83% do azoto total existente no lixiviado está na forma de azoto amoniacal, sendo o restante azoto orgânico. A Figura 4.5 mostra a evolução, ao longo do tratamento, do azoto total, nitrato e azoto proveniente do nitrato, determinado de forma indireta através concentração de nitrato. De acordo com os resultados apresentados, ao

longo das 36 horas de tratamento, 80% do azoto total foi removido e no final do tratamento, todo o azoto presente em solução estava na forma de nitrato, sendo a concentração de nitrato 3,8 g L⁻¹. Não foi detetada a formação de iões nitrito durante o tratamento. Assim, pode-se concluir que o azoto amoniacal existente foi maioritariamente oxidado a N₂, tendo sido o restante oxidado a nitrato. Relativamente ao azoto orgânico existente, este foi oxidado a azoto amoniacal, que por sua vez foi também oxidado a N₂ e nitrato. Esta conclusão é suportada por resultados semelhantes descritos na literatura (Anglada *et al.*, 2011).

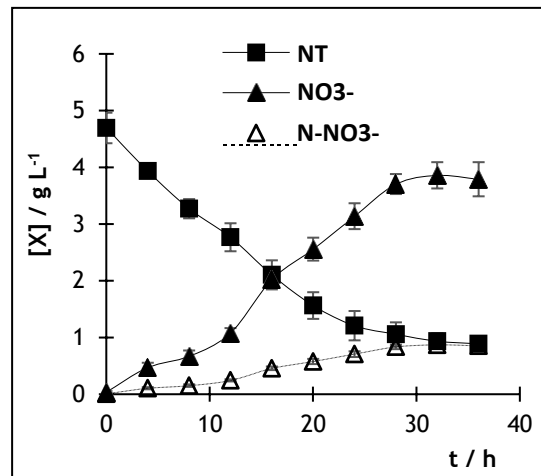


Figura 4.5 - Evolução ao longo do tempo de tratamento do azoto total, nitrato e azoto proveniente do nitrato.

Analisando a evolução das espécies cloradas (Figura 4.6), observa-se que a concentração de cloreto diminui linearmente ao longo do tratamento de EO, sendo esta espécie inexistente ao fim de 28 horas, devido à formação de outras espécies de cloro. As cloraminas, consideradas substâncias muito tóxicas, são, de acordo com a literatura, produzidas durante o processo de EO devido à presença de azoto e cloro livre (Pérez *et al.*, 2012). Apesar de estes compostos não terem sido analisados no presente trabalho, pode afirmar-se que nenhuma cloramina estava presente em solução ao fim das 36 horas de tratamento, uma vez que todo o azoto existente está na forma de nitrato. Assume-se, no entanto, que cloraminas possam ter sido formadas durante o processo, como compostos intermediários, uma vez que, de acordo com a literatura, estas apresentam um comportamento de composto intermediário, sendo formadas nas primeiras horas de oxidação eletroquímica e depois eliminadas (Pérez *et al.*, 2012).

Outros subprodutos indesejáveis da oxidação do cloreto referidos na literatura são o clorato e o perclorato (Pérez *et al.*, 2012), tendo estas espécies sido analisadas no presente trabalho e os resultados obtidos apresentados na Figura 4.6. Relativamente ao clorato, observa-se a sua formação até às 24 horas de tratamento, sendo que após esse tempo a sua concentração vai diminuindo até ser completamente eliminado às 32 horas de ensaio. Similarmente, observa-se a formação de perclorato até às 24 horas de tratamento, a uma taxa de formação bastante superior à do clorato, sendo que após esse tempo a concentração de perclorato se mantém

aproximadamente constante até ao fim do tratamento, indicando que esta espécie é um produto final estável da oxidação do cloreto através de ânodos de BDD, conforme descrito na literatura (Pérez *et al.*, 2012). A concentração de perclorato no final do tratamento de EO é de aproximadamente 7 g L⁻¹.

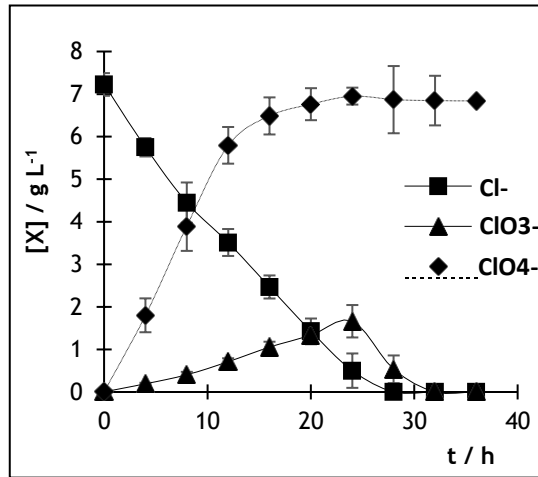


Figura 4.6 - Evolução ao longo do tempo de tratamento do cloreto, clorato e perclorato.

4.3 - Remoção de metais

Atendendo a que os lixiviados de aterro sanitário podem conter metais na sua composição que podem apresentar efeitos tóxicos (Eggen *et al.*, 2010; Öman e Junestedt, 2008), foi determinada a concentração dos metais mais relevantes geralmente encontrados em lixiviados, antes, durante e após o tratamento eletroquímico. Os metais analisados foram níquel e zinco, do grupo dos metais essenciais, e chumbo e cádmio, do grupo dos metais não essenciais. As Figuras 4.7 e 4.8 mostram a evolução da concentração dos metais ao longo do tempo de tratamento.

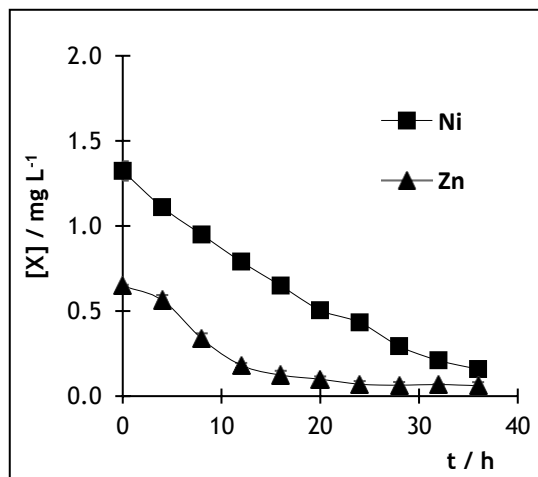


Figura 4.7 - Evolução dos metais essenciais níquel e zinco ao longo do tempo de tratamento.

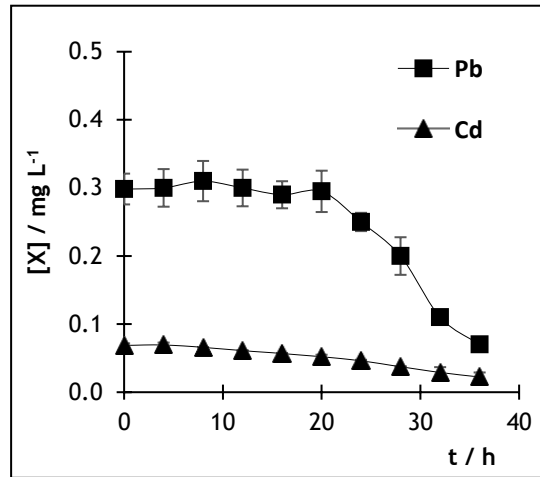


Figura 4.8 - Evolução dos metais não essenciais chumbo e cádmio ao longo do tempo de tratamento.

Da análise dos resultados obtidos, verifica-se que os metais essenciais (Figura 4.7) estão presentes numa concentração mais elevada que os metais não essenciais (Figura 4.8). Para os metais essenciais observa-se uma diminuição acentuada da sua concentração ao longo do tratamento, justificada pela deposição destes no cátodo. Relativamente aos metais tóxicos chumbo e cádmio, apesar das baixas concentrações, foi também observada uma diminuição na sua concentração, tendo sido essa diminuição de uma ordem de grandeza para o chumbo.

4.4 - Avaliação toxicológica

Os testes de ecotoxicidade foram validados através da avaliação da sensibilidade das dáfias à substância de referência dicromato de potássio. O valor de EC_{50} obtido ($0,873 \text{ mg L}^{-1}$) encontra-se dentro do intervalo recomendado ($0,6 - 2,1 \text{ mg L}^{-1}$) (OECD/OCDE, 2004), e a mortalidade no controlo foi sempre inferior a 10%.

Após avaliação da sensibilidade dos organismos, foram realizados diferentes ensaios a fim de determinar as concentrações do efluente a serem utilizadas nos testes de toxicidade subsequentes. Constatou-se que diluições do efluente acima de 3% (correspondente a 3% de efluente, 97% ASTM) foram responsáveis por 100% de mortalidade e, portanto, concentrações abaixo desse valor (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3%) foram testadas.

A Tabela 4.1 e Figura 4.9 apresentam os resultados obtidos. Após 48 horas de exposição, verifica-se que o lixiviado inicial não tratado, correspondente a 0 horas, é tóxico para o organismo *Daphnia magna*, com uma EC_{50} próxima de 1%, o que, de acordo com a classificação de toxicidade baseada em unidades tóxicas (UT) descrita por Pablos *et al.* (2011) corresponde a um efluente muito tóxico e muito próximo de ser considerado altamente tóxico (98,6 UT, ver Figura 4.9). Após 4 horas de tratamento, a toxicidade do lixiviado aumentou, apresentando

uma EC_{50} de 0,75% (133,0 UT), tendo diminuído às 8 horas (EC_{50} = 1,01%, 98,8 UT) e às 12 horas de tratamento (EC_{50} = 1,78%, 56,2 UT).

Tabela 4.1 - Evolução da toxicidade aguda para o organismo *D. magna* ao longo do tratamento de oxidação eletroquímica. EC_{50} : concentração responsável por 50% de imobilização.

Tempo de tratamento (h)	24h * EC_{50} (UT**)	48h * EC_{50} (UT**)
0 (lixiviado puro)	1.12 (89.5)	1.01 (98.6)
4	0.95 (105.1)	0.75 (133.0)
8	1.47 (68.2)	1.01 (98.8)
12	1.99 (50.3)	1.78 (56.2)
16	2.03 (49.2)	0.65 (153.1)
20	1.48 (67.4)	0.91 (109.5)
24	1.65 (60.7)	1.35 (74.3)
28	0.93 (107.6)	0.53 (189.2)
32	35.2 (2.84)	1.64 (61.0)
36	47.6 (2.10)	2.48 (40.3)

* EC_{50} expressa em % de diluição

**UT - Unidades tóxicas ($UT=100/EC_{50}$, $10 < UT < 100$: Muito tóxico (Pablos *et al.*, 2011))

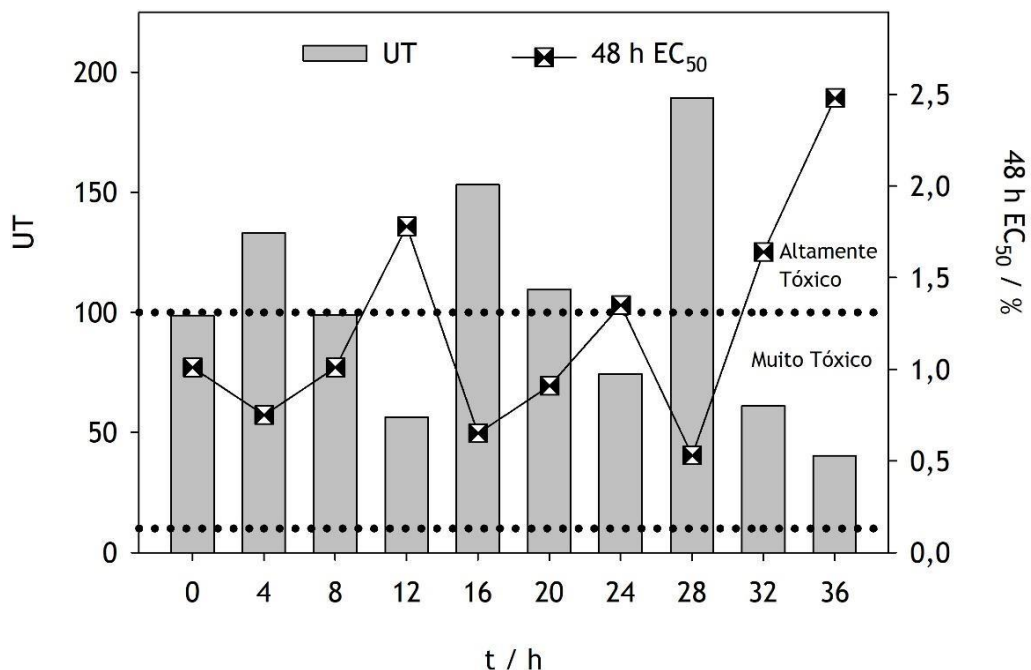


Figura 4.9 - Evolução da toxicidade aguda para o organismo *D. magna*, ao longo do tratamento de oxidação eletroquímica, expressa em valores de EC_{50} (representados pelos pontos) e de unidades de toxicidade (UT) (representados por barras). A indicação da classificação de toxicidade baseada em UT descrita por Pablos *et al.* (2011) é também apresentada ($10 < UT < 100$: Muito tóxico; $UT \geq 100$: Altamente tóxico).

As amostras correspondentes a 16 horas de tratamento registaram um novo aumento na toxicidade ($EC_{50} = 0,65\%$, 153,1 UT). Este aumento foi seguido de uma diminuição no valor da toxicidade até às 24 horas tratamento ($EC_{50} = 1,35\%$, 74,3 UT), sendo que às 28 horas de tratamento foi observado novo aumento no valor da toxicidade ($EC_{50} = 0,53\%$; 189,2 UT, efluente altamente tóxico), tendo este sido o valor mais elevado observado ao longo do tratamento. A partir deste ponto (28 horas), a toxicidade diminui para o seu nível mais baixo, registado às 36 horas de tratamento ($EC_{50} = 2,48\%$, 40,3 UT).

A flutuação nos valores da toxicidade ao longo do tratamento por oxidação eletroquímica é descrita na literatura. Um aumento significativo da toxicidade foi obtido por Wang *et al.* (2016) ao avaliar a toxicidade aguda para o organismo *D. magna* de um lixiviado tratado pelo processo de Fenton. Os autores sugeriram que a toxicidade dos produtos intermediários formados era provavelmente maior que a do poluente primário.

Gotsi *et al.* (2005) trataram efluentes resultantes do processamento da azeitona utilizando o processo de oxidação eletroquímica e observaram um aumento acentuado da toxicidade para o organismo *D. magna* em tempos de tratamento curtos e mesmo após tempos de oxidação prolongados, os níveis de toxicidade permaneceram elevados. De fato, para todas as condições experimentais estudadas, a toxicidade do efluente tratado foi maior que a do efluente original não tratado. Os autores quantificaram alguns compostos organoclorados e concluíram que a formação de compostos clorados era responsável pelo aumento da toxicidade, pois são capazes de interferir nas membranas biológicas e, assim, exercer efeitos tóxicos mais pronunciados para os organismos vivos.

A formação de compostos organoclorados durante o tratamento eletroquímico, foi também considerada a causa dos elevados valores de toxicidade obtidos por Costa *et al.* (2008), ao tratar efluentes provenientes da indústria de curtumes. Assim, é possível que, no presente trabalho, esses compostos possam também ser responsáveis pelo aumento da toxicidade observado em alguns tempos de tratamento.

A determinação dos coeficientes de correlação entre as concentrações de clorato e perclorato com os valores de EC_{50} ao longo do tratamento (coeficiente de correlação de Pearson, $p = 0,440$ e coeficiente de correlação de Spearman, $p = 0,7982$, respetivamente) mostrou que nem o clorato nem o perclorato apresentam correlações estatisticamente significativas com os valores de EC_{50} . Também o azoto amoniacal, metais e alcalinidade, identificados na literatura por conferirem toxicidade aos efluentes (Thomas *et al.*, 2009), não apresentaram correlações estatisticamente significativas com os valores de EC_{50} obtidos ao longo do tratamento. A determinação do coeficiente de correlação de Pearson foi utilizada para analisar a relação linear entre os valores de EC_{50} e as concentrações de azoto amoniacal e dos metais Ni, Zn e Cd e resultou em valores de p acima do nível de significância de 5% ($p = 0,2964$, $0,2403$, $0,3724$ e $0,1011$, respetivamente). As variáveis não-normalmente distribuídas Pb e pH foram analisadas através da correlação de Spearman, sendo os valores de p obtidos $0,5587$ e $0,4589$,

respetivamente. Estes resultados vêm reforçar a suspeita de que os elevados valores de toxicidade obtidos em determinados tempos de ensaio se devem à formação de compostos organoclorados intermediários durante o tratamento eletroquímico.

Também a determinação do coeficiente de correlação de Pearson entre os valores de EC_{50} e a CQO e a razão CBO_5/CQO ($p = 0,3130$ e $0,0910$, respetivamente) mostrou a utilização destes parâmetros não é adequada para avaliar a toxicidade dos efluentes em organismos aquáticos, apesar da CQO constituir um parâmetro legal de descarga dos efluentes e o índice de biodegradabilidade ser um parâmetro de estabilidade bem aceite.

Conforme mencionado acima, houve uma diminuição geral da toxicidade no final do tratamento. Após 36 horas de tratamento por oxidação eletroquímica, o menor valor de toxicidade foi registrado, que corresponde a uma diminuição de toxicidade de 59%. Esta é uma indicação adicional de que os compostos organoclorados foram, potencialmente, os principais responsáveis pela toxicidade observada, pois encaixam-se no perfil de toxicidade variável, ao serem formados durante o processo como subprodutos, mas sendo posteriormente transformados noutros compostos, tendo essa transformação sido total no fim das 36 horas de tratamento sem qualquer composto organoclorado presente em solução, já que todo o azoto existente estava na forma de nitrato. Resultados semelhantes foram obtidos por Anglada *et al.* (2011), que avaliou a ecotoxicidade aguda de um lixiviado de aterro sanitário tratado por oxidação eletroquímica com um ânodo de BDD, utilizando as bactérias marinhas luminescentes *Vibrio fischeri*. Os autores observaram que a toxicidade do lixiviado puro resultou em valores de EC_{50} de 18%, e após 8 horas de tratamento a EC_{50} aumentou para 43%, concluindo que o processo de oxidação eletroquímica promove a redução da toxicidade, mesmo que compostos orgânicos clorados tenham sido formados durante o processo (Anglada *et al.*, 2011).

Independentemente da redução no valor da toxicidade obtida neste trabalho, a toxicidade do lixiviado tratado por oxidação eletroquímica ainda é muito elevada, pelo que, tratamentos subsequentes seriam necessários para obter um efluente não tóxico para organismos aquáticos.

Capítulo 5

Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que o tratamento por oxidação eletroquímica é eficaz na remoção da carga orgânica, azoto amoniacal e iões metálicos, incluindo os metais tóxicos Cd e Pb, em lixiviados de aterro sanitário. Além disso, a aplicação desta tecnologia potencia uma diminuição da toxicidade do efluente para o organismo aquático *D. magna*, na ordem dos 59%. Esta redução muito significativa da toxicidade, é, no entanto, insuficiente uma vez que se obtêm valores superiores a 10 para as unidades tóxicas, o que corresponde a um lixiviado muito tóxico. Assim, tratamentos adicionais são necessários para remover completamente a toxicidade do efluente.

De uma forma geral, este trabalho ao integrar uma bateria de avaliações físico/químicas juntamente com ensaios ecotoxicológicos permitiu uma avaliação mais correta e integradora da toxicidade real do lixiviado tratado, recomendando-se a utilização desta abordagem integrada em estudos futuros de avaliação da eficiência de novos tratamentos.

Bibliografia

Adam, W.J.; Rowland, C.D.; Aquatic toxicology test methods. in Hoffman DJ, Ratner BA, Burton BA, Cairns J (eds.) Handbook of ecotoxicology. Lewis, New York (2003) 19-34.

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009a) 1747-1755.

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes, *Environmental Science & Technology* 43 (2009b) 2035-2040.

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010a) 729-735.

Anglada, A.; Ortiz, D.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Electrochemical oxidation of landfill leachates at pilot scale: evaluation of energy needs, *Water Science & Technology* 61 (2010b) 2211-2217.

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* 45 (2011) 828-838.

Brillas, E.; Martínez-Huitle, C.A.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167 (2015) 603-643.

Cabeza, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007a) 1439-1446.

Cabeza, A.; Urtiaga, A.; Rivero, M.; Ortiz, I.; Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007b) 715-719.

Chiang, L.; Chang, J.; Wen, T.; Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research* 29 (1995) 671-678.

Cossu, R.; Polcaro, A.; Lavagnolo, M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 3570-3573.

Costa, C.R.; Botta, C.M.R.; Espindola, E.L.G.; Olivi, P.; Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 616-627

Decreto-Lei no. 236/98, *Diário da República*, I Série-A, no. 176 (1998) 3676-3722.

Deng, Y.; Englehardt, J.D.; Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment, *Waste Management* 27 (2007) 380-388.

Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A.; Franson, M.A.; Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005.

Ebert, D.; Introduction to Daphnia Biology. in Bethesda, M.D.; (ed.) Ecology, Epidemiology, and Evolution of Parasitism in Daphnia. National Center for Biotechnology Information; United States (2005).

Eggen, T.; Moeder, M.; Arukwe, A.; Municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants, *Science of the Total Environment* 408 (2010) 5147-5157.

Fernandes, A.; Santos, D.; Pacheco, M.J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO₂, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ and Si/BDD, *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014a) 288-294.

Fernandes, A.; Spranger, P.; Fonseca, A.D.; Pacheco, M.J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014b) 514-520.

Fernandes, A.; Pacheco, M.J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future, *Applied Catalysis B: Environmental* 176 (2015) 183-200.

Freire, D.D.C.; Sant'Anna, G.L.; A proposed method modification for the determination of COD in saline waters, *Environmental Technology* 19 (1998) 1243-1247.

Fryda, M.; Herrmann, D.; Schäfer, L.; Klages, C.P.; Perret, A.; Haenni, W.; Comninellis, C.; Gandini, D.; Properties of diamond electrodes for wastewater treatment, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 9 (1999) 229-240.

Ghosh, P.; Thakur, I.S.; Kaushik, A.; Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 141 (2017) 259-270.

Gotsi, M.; Kalogerakis, N.; Psillakis, E.; Samaras, P.; Mantzavinos, D.; Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research* 39 (2005) 4177-4187.

Hoffman, D.J.; Rattner, B.A.; Burton, G.A. Jr.; Cairns, J.; Handbook of Ecotoxicology (2nd Ed). CRC Press, Boca Raton (2003) Cap.1.

Klaassen, C.D.; Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons (7th edition) McGraw-Hill (2008) Cap. 29.

Ma, M.; Li, J.; Wang, Z.; Assessing the detoxication efficiencies of waste water treatment processes using a battery of bioassays/biomarkers, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 49 (2005) 480-487.

Mandal, P.; Dubey, B.K.; Gupta, A.K.; Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope, *Waste Management* 69 (2017) 250-273.

Martínez-Huitle, C.A.; Ferro, S.; Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 1324-1340.

Mohan, N.; Balasubramanian, N.; Basha, C.A.; Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 644-651.

OECD/OCDE (2004). OECD Guideline for testing of chemicals - Daphnia so., Acute Immobilisation Test. OECD.

Öman, C.B.; Junestedt, C.; Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds, *Waste Management* 28 (2008) 1876-1891.

Pablos, M.V.; Martini, F.; Fernández, C.; Babín, M.M.; Herraiz, I.; Miranda, J.; Martínez, J.; Carbonell, G.; San-Segundo, L.; García-Hortigüela, P.; Tarazona, J.V.; Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity, *Waste Management* 31 (2011) 1841-1847.

Panizza, M.; Cerisola, G.; Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191-199.

Panizza, M.; Cerisola, G.; Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chemical Reviews* 109 (2009) 6541-6569.

Panizza, M.; Martínez-Huitle, C.; Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode, *Chemosphere* 90 (2013) 1455-1460.

Pérez, G.; Saiz, J.; Ibañez, R.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates, *Water Research* 46 (2012) 2579-2590.

Pignatello, J.J.; Oliveros, S.E.; Mackay, A.; Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84.

Sabejeje, A.J.; Oketayo, O.O.; Bello, I.J.; Sabejeje, T.A.; Elemental analysis of leachates from open-dump-solid wastes in Ondo State, Nigeria: implication on underground water and surface water safety, *American Journal of Research Communication* 2 (2014) 287-296.

Santos, V.; Diogo, J.; Pacheco, M.J.; Ciríaco, L.; Morão, A.; Lopes, A.; Electrochemical degradation of sulfonated amines on SI/BDD electrodes, *Chemosphere* 79 (2010) 637-645.

Thomas, D.J.L.; Tyrrel, S.F.; Smith, R.; Farrow, S.; Bioassays for the evaluation of landfill leachate toxicity, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 12 (2009) 83-105.

Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Anglada, A.; Mantzavinos, D.; Diamadopoulos, E.; Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates, *Journal of Applied Electrochemistry* 42 (2012) 779-786.

Wang, G.; Lu, G.; Zhao, J.; Yin, P.; Zhao, L.; Evaluation of toxicity and estrogenicity of the landfill-concentrated leachate during advanced oxidation treatment: chemical analyses and bioanalytical tools, *Environmental Science and Pollution Research* 23 (2016) 16015-16024.

Zhang, H.; Li, Y.; Wu, X.; Zhang, Y.; Zhang, D.; Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor, *Waste Management* 30 (2010) 2096-2102.

Zhang, H.; Ran, X.; Wu, X.; Zhang, D.; Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 261-268.