



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS DE CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**JONAS JEAN INTICHER**

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO  
PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM COMPLEXANTE ORGÂNICO NO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

**CERRO LARGO**

**2018**

**JONAS JEAN INTICHER**

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO  
PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM COMPLEXANTE ORGÂNICO NO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador. Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Co-Orientador: Msc. Leandro Pellenz

**CERRO LARGO**

**2018**



## PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Inticher, Jonas Jean

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM COMPLEXANTE ORGÂNICO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO / Jonas Jean Inticher. -- 2018.

40 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Co-orientador: Leandro Pellenz.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia ambiental e sanitária , Cerro Largo, RS, 2018.

1. Foto-Fenton. 2. Lixiviado de Aterro Sanitário. 3. Subprodutos. 4. Toxicidade. 5. Complexante. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Pellenz, Leandro, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**JONAS JEAN INTICHER**

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS DO  
PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO POR COMPLEXANTE ORGÂNICO NO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

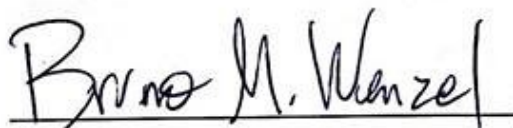
Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Co-orientador: Msc. Leandro Pellenz

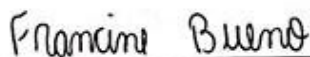
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

06 / 07 / 2018

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Bruno München Wenzel



Msc. Francine Bueno

*Heróico. Imortal. Tricolor*

## AGRADECIMENTOS

À minha família, meu pai Erni Inticher, mãe Janete Inticher, irmã Eduarda Inticher, por todo apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador e amigo, Fernando Henrique Borba, por estar presente em cada etapa deste trabalho me auxiliando.

Ao meu co-orientador e amigo, Leandro Pellenz, por toda ajuda na realização deste trabalho.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária pelos ensinamentos e apoio durante a graduação.

Ao amigo Diego Ricieri Manenti (*in memorian*), pelos ensinamentos deixados e que se faz presente todos os dias em nossas memórias.

Ao meu amigo Guilherme Giovelli pelo conhecimento e amizade.

Às colegas Francine Bueno e Michely Schmitz pelo auxílio no laboratório.

À equipe técnica do laboratório da UFFS pela atenção e auxílio.

E, por fim, a todos que estiveram presentes nesta etapa de minha vida.

## RESUMO

O presente trabalho aborda o tratamento de LAS pelo processo oxidativo avançado foto-Fenton induzido pelo complexante ácido oxálico previamente otimizado. As condições ótimas aplicadas foram: pH da solução 7,8, 90 mg Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup> e 500 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, na faixa de energia acumulada de 0 a 7,3 kJ L<sup>-1</sup>. Os resultados cinéticos de remoção obtidos foram de 51,1 e 50,05% para Cor e Abs 254 nm, respectivamente. Uma análise via Cromatografia gasosa – Espectrometria de massas identificou uma grande variedade de compostos tóxicos presentes no lixiviado não tratado, tais como o Bisfenol A e Diamiftalato, indicando um grande potencial poluidor. Grande parte destes poluentes foi degradada e/ou reduzida a compostos de estrutura mais simples pelo processo foto-Fenton, conforme indicado pela significativa diminuição de compostos identificados no lixiviado tratado. Durante o processo foram formados os subprodutos N-Butilbenzenossulfonamida e N-[2-(4-Metil fenoxi) etil]. Testes ecotoxicológicos utilizando o bioindicador *Artemia salina* mostraram uma significativa redução na toxicidade após o processo foto-Fenton, reforçando a hipótese de remoção da maioria dos compostos tóxicos presentes no lixiviado. Este processo demonstrou-se eficiente, especialmente na redução dos efeitos tóxicos de lixiviado de aterro sanitário, podendo contribuir na minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo seu descarte em solos ou corpos hídricos.

Palavras-chave: Foto-Fenton. Lixiviado de aterro sanitário. Subprodutos. Toxicidade. Complexante.



## ABSTRACT

The present work addresses the treatment of landfill leachate by the previously optimized photo-Fenton advanced oxidation process induced by the complexing agent oxalic acid. The applied experimental conditions were: solution pH 7.8, 90 mg Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup> and 500 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, within the accumulated energy range of 0 to 7.3 kJ L<sup>-1</sup>. The kinetic removal results obtained were 51,1 and 50,05% for color and Abs 254 nm, respectively. An analysis via gas chromatography–mass spectrometry identified a large variety of toxic compounds present in the untreated leachate, such as Bisphenol A and Diamylphthalate, indicating a high polluting potential. Most of these pollutants were degraded and/or reduced to compounds of simpler structure by the photo-Fenton, as indicated by the significant reduction of compounds identified in the treated leachate. During the process, the by-products N-Butylbenzenesulfonamide and N-[2-(4-Methylphenoxy)ethyl]acetamide were formed. Ecotoxicological tests using the bioindicator *Artemia salina* showed a significant reduction on the toxicity after the photo-Fenton process, strengthen the hypothesis of removal of most toxic compounds present in the leachate. The process demonstrated to be efficient, especially in the reduction of the toxic effects of landfill leachate, being able to contribute in minimizing the environmental impacts caused by its discharge in soils or water bodies.

Keywords: Photo-Fenton. Landfill leachate. By-products. Toxicity. Complexing agent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Configuração de aterro sanitário.....	15
Figura 2. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm, em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelo PFF. Condições operacionais: 90 mg Fe L <sup>-1</sup> , 500 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> pH 7,8.....	30
Figura 3. Mortalidade de <i>Artemia salina</i> conforme feitas as diluições nas amostras.....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos compostos no LAS não tratado.....	27
Tabela 2. Caracterização de compostos presentes no LAS tratado.....	29
Tabela 3. DL <sub>50</sub> obtidos no teste de toxicidade com Artemia salina utilizando 10 larvas.....	33

## LISTA DE SIGLAS

·OH	Radical Hidroxila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DL <sub>50</sub>	Diluição letal média
COT	Carbono Orgânico Total
CTD	Carbono Total Dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FF	Foto-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
NBR	Norma Brasileira de Resíduos
PPF	Processo foto-Fenton
pH	Potencial de Hidrogênio
POAs	Processos oxidativos avançados
Q <sub>UV</sub>	Quantidade de energia UV acumulada por litro de efluente tratado
UV	Radiação Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	15
2.2	ATERRO SANITÁRIO.....	16
2.3	LIXIVIADO DE ATERRO.....	17
2.4	TRATAMENTO DE LAS POR POAS.....	18
<b>2.4.1</b>	<b>Reação foto-Fenton.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Ligantes Orgânicos.....</b>	<b>20</b>
2.5	EFEITOS TÓXICOS DO LAS.....	21
<b>2.5.1</b>	<b>Avaliação dos efeitos tóxicos do LAS.....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
3.1	AMOSTRAS DE LAS.....	23
3.2	REAGENTES E SOLVENTES.....	23
3.3	FOTORREATOR.....	24
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE FOTODEGRADAÇÃO.....	24
3.5	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	25
3.6	TESTES DE TOXICIDADE COM MICRO-CRUSTÁCEOS – ARTEMIA SALINA 26	
3.7	CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG-EM)....	27
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO LAS E FORMADOS PÓS TRATAMENTO.....	28
4.2	TRATAMENTO FOTO-FENTON INDUZIDO.....	32
4.3	AValiação DA TOXICIDADE ATRAVÉS DO BIOINDICADOR ARTEMIA SALINA.....	33
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

*O desenvolvimento econômico e tecnológico juntamente com a urbanização e o crescimento populacional das últimas décadas vem gerando uma grande demanda por produtos industrializados, e por consequência disso, a geração de resíduos vem aumentando significativamente. Estes resíduos demandam uma gestão adequada pois sua disposição incorreta pode causar uma série de problemas sociais e ambientais (HOORNWEG et al., 2013). Diante disto, as legislações ambientais que relacionadas ao gerenciamento de resíduos sólidos vem se tornando mais rígidas, exigindo um melhor manejo e disposição adequada (VEIGA, 2016).*

*Por ser economicamente viável, a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários é o método tratamento mais utilizados no mundo atualmente. A decomposição da matéria orgânica desses resíduos em aterros gera, entre outros subprodutos, o lixiviado. O lixiviado de aterro sanitário (LAS) possui um grande potencial poluidor, e é caracterizado por elevados valores de cor, turbidez, sólidos suspensos totais, voláteis e dissolvidos (SST, SSV SSD), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e, compostos aromáticos, demandando assim um tratamento adequado antes do seu descarte no meio ambiente (RENOU et al., 2008).*

*Embora processos físico-químicos e biológicos convencionais possuam um bom custo benefício e relativa simplicidade, estes podem ter sua eficiência e aplicabilidade reduzida devido a presença de compostos tóxicos e recalcitrantes no LAS (RENOU et al., 2008). Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como alternativa de tratamento destes lixiviados por ter baixa seletividade e significativa eficiência na oxidação de poluentes orgânicos com características recalcitrantes (UMAR et al., 2010). Os POAs têm como princípio a geração in situ de oxidantes, especialmente os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem alto potencial oxidativo, degradando e/ou mineralizando os poluentes presentes no efluente (ARAÚJO et al., 2016).*

*Dentre os POAs destaca-se o processo foto-Fenton, que é baseado na aplicação de uma intensidade de radiação UV e adição dos reagentes Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), potencializando formação radicais  $\bullet\text{OH}$  e a degradação da maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, ou a mineralização para  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos (BRILLAS 2009).*

No entanto, a eficiência de processos avaliada através da medição de parâmetros físico-químicos, muitas vezes não é suficiente para garantir a ausência de riscos ambientais do efluente tratado, especialmente em relação a toxicidade. Durante o processo de degradação e/ou mineralização dos poluentes presentes em LAS, pode ocorrer a formação de subprodutos tóxicos à algumas espécies de seres vivos (VASQUEZ & FATTA-KASSINOS, 2013).

*Neste contexto, este trabalho tem como objetivo de reproduzir um processo foto-Fenton induzido pelo complexante ferrioxalato previamente otimizado, verificar o seu desempenho e avaliar a formação de subprodutos através de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS), além de testar a toxicidade do efluente antes e após o tratamento utilizando o bioindicador Artemia salina.*

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

*O crescimento da população juntamente com o processo de desenvolvimento de novas tecnologias tem contribuído significativamente para a geração de resíduos sólidos. As características físicas, químicas e biológicas destes resíduos bem como o volume dependem da fonte ou atividade geradora além de fatores econômicos e sociais (KURNIAWAN & LO, 2009; QIN et al., 2016).*

*A associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT define os resíduos sólidos como sendo:*

*“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.*

*A Norma Brasileira de Resíduos – NBR 10.004, os classifica os resíduos sólidos seguinte maneira:*

*Resíduo Classe I – Perigosos: são os resíduos que apresentam como característica principal a periculosidade, representada por suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, trazendo risco à saúde pública ou ao meio ambiente. Como características de periculosidade citam-se: Inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.*

*Resíduo Classe II – Não Perigosos, são subclassificados em II A e II B.*

*Resíduo Classe II A – Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, podem ser dispostos em aterros, entretanto, devem ser observados os componentes destes resíduos (matérias orgânicas, papeis, vidros e metais), a fim de que seja avaliado o potencial de reciclagem.*



*Resíduo Classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetida a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou desionizada, a temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, conforme definições norma ABNT NBR 10004, executando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo destes materiais, as rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente. Podem ser dispostos em aterros sanitários.*

*Ainda, com intuito de classificar os resíduos sólidos oriundos de estabelecimentos de saúde a ANVISA estabeleceu a Resolução da Diretoria Colegiada de nº 306, onde traz quatro tipos de resíduos da saúde:*

*Classe A – Resíduos Infectantes: Biológico, sangue e hemoderivados, cirúrgico, anatomopatológico, exsudato, perfuro-cortantes, animais contaminados, assistência ao paciente;*

*Classe B – Resíduos Químicos: Resíduos farmacêuticos (medicamentos) e resíduos químicos perigosos;*

*Classe C – Rejeitos Radioativos;*

*Classe D – Resíduos Comuns: Resíduos de atividades administrativas, limpeza, restos de alimentos que não tiveram contato com pacientes, etc;*

*Classe E – Resíduos Perfuro Cortantes: Materiais perfuro cortantes ou escarificantes: laminas de bisturi, escalpes, ampolas, seringas, agulhas, lancetas, tubos, micropipetas e outros.*

*Desta forma, obedecendo as classificações estabelecidas pela legislação brasileira, os tipos de resíduos passíveis de disposição em aterro sanitário são os de tipo Classe II (não perigosos), e Classe D segundo a NBR 10.004 e a Resolução nº 306 da ANVISA, respectivamente.*

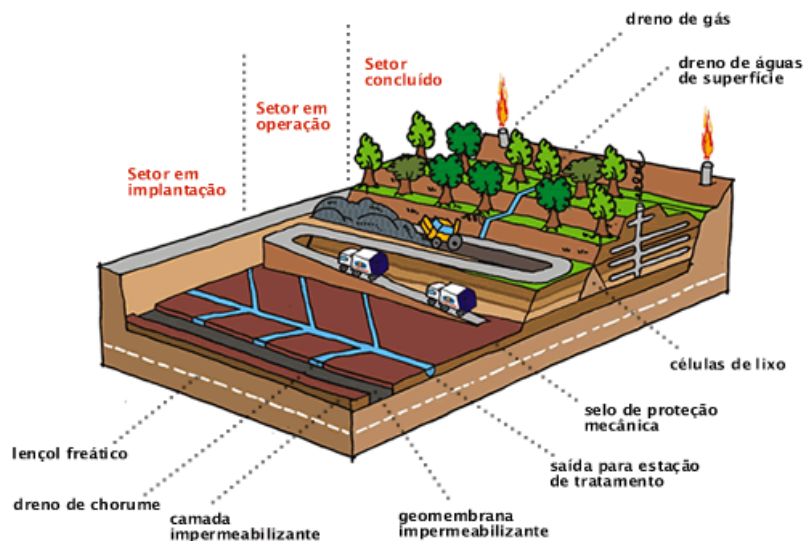
*Devido ao crescente volume de resíduos gerado, bem como a exigência de sua disposição final adequada, o gerenciamento de resíduos sólidos se tornou uma temática muito relevante nos dias atuais. A solução de disposição final empregada na grande maioria dos municípios brasileiros tem sido os aterros sanitários (ABRELPE, 2016).*

## 2.2 ATERRO SANITÁRIO

*Aterros sanitários são um dos métodos mais amplamente utilizados para a disposição final de resíduos sólidos, uma vez que são simples, de fácil execução e economicamente viáveis. Estes aterros designados para a disposição de resíduos não perigosos, que são espalhados em camadas, compactados e cobertos com terra (DADA & MBOHWA, 2017).*

*Nos aterros, após a disposição dos resíduos, é feita um controle permanente, que inclui compactação, impermeabilização e cobertura, de modo que nem os resíduos, nem os efluentes líquidos e gasosos causem danos à saúde pública ou ao meio ambiente (IBGE, 2010). Na Figura 1 são mostrados os componentes de um aterro sanitário, que visam sobretudo impedir o contato dos poluentes com o meio.*

Figura 1. Configuração de aterro sanitário



Fonte: AMBSC, 2015.

*Embora sejam considerados um método simples e eficaz os aterros sanitários geram subprodutos que, se não corretamente geridos, podem causar sérios impactos ambientais. Os principais subprodutos gerados pela decomposição da matéria orgânica disposta no aterro são o gás e o chorume, também conhecido como LAS. Com o aterro impermeabilizado, o LAS é drenado (ver Fig 1), devendo em sequência receber um tratamento adequado, a fim de ser descartado em corpos hídricos dentro dos padrões estabelecidos pela legislação ambiental (RENOU et al., 2008).*

## 2.3 LIXIVIADO DE ATERRO

*Os lixiviados são líquidos produzidos pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos urbanos, sendo que possuem como principais características a cor escura, o mau cheiro e a elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (ÖMAN e JUNESTEDT, 2008). Este processo de lixiviação é proveniente da umidade natural presente na matéria orgânica dos resíduos e da infiltração de água na camada de cobertura interior das células juntamente com os materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos (BIDONE E POVINELLI, 1999; MORAVIA et al., 2011).*

*Os lixiviados são caracterizados por conter concentrações variadas compostos orgânicos nitrogenados, sólidos em suspensão, metais pesados e compostos tóxicos, além de elevada concentração de amônia e elevada concentração de matéria orgânica refratária e recalcitrante (KAWAHIGASHI, 2012; BIDONE, 2007; MORAVIA ET AL., 2011). Além disto, nos LAS são encontrados contaminantes perigosos à saúde humana, tais como o bisfenol, e ésteres de ácido ftálico, considerados tóxicos por causarem distúrbios endócrinos. Estes componentes são provenientes da contaminação dos resíduos por cosméticos e plásticos (ASAKURA ET AL., 2004, PERTILE, 2013). As características do LAS podem variar de acordo com o tipo de resíduo aterrado, grau de decomposição, clima, idade do aterro, estação do ano, profundidade do aterrado, entre outros fatores (RENOU et al., 2008).*

*Os LAS apresentam um grande potencial de impactos ao meio ambiente e à saúde humana, uma vez que podem contaminar o solo e lençol freático. A pluma de contaminação depende de condições físicas e da estrutura geológica do local, sendo que diversos fatores influenciam sobre o potencial de contaminação, como: a permeabilidade, adsorção e capacidade de infiltração no solo (FAN et al., 2006).*

*Quanto aos aspectos quantitativos de geração, os volumes do LAS gerados em um aterro dependem do volume de água que ingressa agregado aos resíduos sólidos e o volume de água trocado entre o aterro e o ambiente externo. O primeiro fator está relacionado com a própria composição dos resíduos sólidos, além das condições climáticas locais e sazonais. Já o segundo fator depende da hidrologia e climatologia regional juntamente com fatores operacionais e de projeto do aterro (FLECK, 2003).*

## 2.4 TRATAMENTO DE LAS POR POAS

*A utilização de processos físico-químico ou biológicos convencionais no tratamento de LAS é vantajosa por ter um baixo custo e relativa simplicidade operacional. No entanto, processos biológicos podem ter sua eficiência e aplicabilidade reduzida devido à presença de substâncias tóxicas aos microrganismos, além de compostos recalcitrantes à biodegradação (RENOU et al., 2008, ZAZOULI et al., 2012). Os métodos físico-químicos tradicionais como adsorção, coagulação e filtração apresentam, dentro de suas principais características, uma elevada produção residual de massa de lodo, que demanda tratamento e/ou disposição adequada, onerando assim o custo final do processo (PANIZZA E OTURAN 2011).*

*Visando aumentar a eficiência e o custo-benefício no tratamento de LAS, a comunidade científica vem buscando desenvolver e aperfeiçoar novos processos. Neste contexto surgem os POAs, que são considerados técnicas eficientes e pouco seletivas na remoção de poluentes de diversos tipos de efluentes (PANIZZA; CERISOLA, 2007).*

*Os POAs são processos que, através de reações químicas envolvendo espécies metálicas e oxidantes tem a capacidade de degradar a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ions inorgânicos. O principal agente oxidante deste processo são os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), que são altamente reativos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, reagindo 106 a 1012 vezes mais rápido que o ozônio, por exemplo (MALATO et al., 2002).*

*Os POA possuem uma grande versatilidade, pois, a obtenção dos  $\bullet\text{OH}$  pode ser realizada por diversos meios e combinações entre os oxidantes, em geral, são divididos em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos sendo que, nos sistemas homogêneos não há presença de catalisador na forma sólida. Além disso, a degradação do poluente pode ser efetuada através da fotólise direta com ultravioleta (UV), hidrólise da água e geração de  $\bullet\text{OH}$ . Já nos sistemas heterogêneos há presença de catalisadores semi-condutores que atuam de maneira a aumentar a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrer alteração química (Cavalcanti, 2009; Teixeira e Jardim, 2004).*

*Um dos principais mecanismos dos POAs é a reação Fenton, assim chamada devido aos estudos realizado por Fenton (1894), que descobriu que diversos metais possuem poder de transferência de oxigênio, fazendo com que seja gerado  $\bullet\text{OH}$  a partir reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com*

um íon metálico. A Equação 1 apresenta a reação Fenton clássica catalisada pelo íon Fe(II) (Brillas et al., 2009).



#### 2.4.1 Reação foto-Fenton

De maneira a produzir uma maior eficiência na degradação dos compostos, pode ser aplicada a irradiação ultravioleta na reação, resultando no processo conhecido como foto-Fenton (PFF). Nestes processos a degradação de poluentes é acelerada principalmente por dois mecanismos: (a) fotorredução de complexos  $\text{FeOH}^{2+}$  produzindo radicais  $\text{OH}\cdot$  e regenerando ferro, e (b) a fotólise de  $\text{Fe}^{3+}$  com complexos ligantes orgânicos. Estas reações são expressas pelas Equações 2 e 3 respectivamente (BRILLAS et al., 2009; MOREIRA et al., 2017).



Além disso, com a presença de radiação, também ocorre a quebra do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em dois radicais  $\text{OH}\cdot$  via fotólise, conforme descrito pela Equação 4. A química destas reações é

muito favorecida em meio ácido ( $\text{pH} \cong 3$ ), devido a solubilidade dos íons ferrosos e a maior

estabilidade das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nestas condições (BRILLAS et al., 2009).



Embora o PFF tenha amplo potencial de aplicação no tratamento de efluentes em geral, existem alguns fatores limitantes à eficiência do processo, tais como a formação de complexos entre os íons de ferro e os poluentes orgânicos, precipitação de íons de ferro como fosfatos e a necessidade de operação em uma faixa restrita de pH em meio ácido. Para minimizar estas limitações e aumentar a eficiência do PFF, pesquisadores vem estudando a utilização de ligantes orgânicos como complexantes nos processos (SERAGHNI et al., 2012;

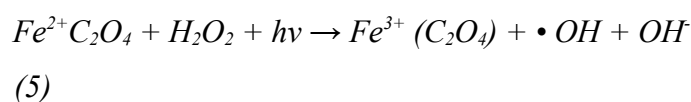
HUANG *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2010; MANENTI, 2013; MANENTI *et al.*, 2015; SEIBERT *et al.*, 2017).

#### 2.4.2 Ligantes Orgânicos

Os ligantes/complexantes são substâncias que possuem propriedades capazes de formar complexos com íons metálicos. Estas moléculas transportam íons e podem ser cíclicas ou acíclicas contendo átomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, entre outros, que possuem elétrons livres. Os elétrons livres dos ligantes atraem por íons que de carga positiva, ocorre a formação de uma cavidade que permite a entrada destes íons, acarretando na formação do complexo. (LIN e NETO, 1998). A utilização de ligantes orgânicos tais como: ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N,N-Disuccínio) e EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) vêm sendo feita, principalmente, com a finalidade de complexar o ferro a fim de mantê-lo solúvel por maior tempo na reação favorecendo o processo de oxidação dos poluentes através das reações foto-Fenton (MALATO *et al.*, 2009).

Os ligantes orgânicos formam complexos estáveis, fortes e solúveis com o íon ferro(III), os quais apresentam diversas vantagens, incluindo: (i) a redução formação dos complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico, (ii) maior rendimento quântico do que os complexos de íons ferro em solução aquosa, (iii) possibilidade de utilização de uma faixa maior de radiação do espectro (até 580 nm), (iv) maior solubilidade (v) possibilidade de trabalhar em valores de pH mais elevados evitando a necessidade de acidificação (Malato *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2010; Manenti *et al.*, (2015b).

Dentre os complexos destaca-se o ferrioxalato, formado pela complexação de íons ferrosos com ácido oxálico. A fotólise do ferrioxalato gera Fe(II)-oxalatos e estes reagem rapidamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possibilitando a geração de •OH (Nogueira *et al.*, 2007), como podemos observar na Equação 5.



*Estudos demonstraram que a ausência de complexante no meio acarretou na formação de intermediários durante a degradação de alguns compostos aromáticos que diminuindo a foto-redução do  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  e a fotólise do  $H_2O_2$  (Manenti et al., 2015).*

## 2.5 EFEITOS TÓXICOS DO LAS

*Como a medição de parâmetros químicos e físicos não é suficiente para apresentar dados adequados para a avaliação dos riscos ambientais de efluentes tratados ou não tratados, a utilização de bioensaios toxicológicos pode ser considerada complementar a avaliação físico-química, sendo que estes testes biológicos mostram diretamente os efeitos tóxicos sobre os organismos vivos (VASQUEZ & FATTA- KASSINOS, 2013; BUDI et al.,2016).*

### 2.5.1 Avaliação dos efeitos tóxicos do LAS

*A toxicidade está relacionada aos efeitos danosos aos organismos expostos, causada por uma determinada substância, durante um determinado tempo, a uma concentração específica. Comumente os bioensaios de toxicidade são realizados utilizando plantas ou invertebrados (RODRIGUES; PAWLOWSKY, 2007).*

*Os bioensaios usando plantas tem muitas vantagens, por geralmente os testes serem simples e não requererem equipamentos especiais (BUDI et al.,2016). A exposição da planta a contaminantes durante seus estágios de crescimento, produz diferentes efeitos em cada uma dessas fases, da germinação ao crescimento e reprodução. Em várias espécies de plantas a germinação das sementes é um dos estágios mais sensíveis aos contaminantes exógenos durante o crescimento da planta. LI et al, 2016, relata que o estresse ambiental pode atrasar o início, diminuir a taxa, induzir a dispersão de eventos de germinação ou ainda levar a redução no crescimento da planta e rendimento final. Sementes de alface (*Lactuca sativa*) estão entre as 10 espécies de plantas recomendadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1982) para bioensaios de determinação de efeitos de substâncias tóxicas, podendo também ser utilizadas para a avaliação da toxicidade de LAS (KLAUCK et al.,2015; ŽALTAUSKAITĖ & VAISIŪNAITĖ, 2010).*

*Os testes de toxicidade utilizando invertebrados, são utilizados para avaliar a toxicidade letal de compostos químicos a mamíferos e seres humanos (GHOSH et al., 2017). O microcrustáceo Artemia salina tem sido bastante utilizado como organismo para avaliar a toxicidade de LAS, devido sua resistência em condições extremas, fácil cultura e baixo custo (NUNES et al., 2006). Estes organismos habitam águas salinas, podendo resistir a altas concentrações de sais no meio, além de resistir em condições anaeróbias. Como a maioria dos lixiviados de aterros sanitários contem altas concentrações de sais, um organismo como a Artemia salina é adequado para medir sua toxicidade (GHOSH et al., 2017; SVENSSON et al., 2005).*



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

*Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados no trabalho. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Efluentes e de Águas da Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo – RS.*

#### 3.1 AMOSTRAS DE LAS

*As amostras de lixiviado foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no município de Giruá no Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição.*

*O chorume, oriundo do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa. Embora este processo apresenta-se muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade, um inconveniente resíduo líquido é gerado como subproduto do tratamento, o lixiviado concentrado.*

*Baseado na sua necessidade de tratamento adequado, este lixiviado concentrado foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho. Todas as amostras do efluente foram coletadas preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).*

#### 3.2 REAGENTES E SOLVENTES

*Foi utilizado, quando necessário, para ajuste de pH, ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Como reagentes Fenton, foi utilizado peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (ALPHATEC, 30 % v/v, 1,10 g  $cm^{-3}$ ), cloreto de  $Fe^{3+}$  hexa-hidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Merck). Como ligante orgânico, foi utilizado o ácido oxálico ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , Merck). Para as determinações de Ferro total dissolvido e  $H_2O_2$  foram utilizados ácido acético (Panreac, 99,5 %) 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ , Fluka, 99%), ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ , Synth, 176,13%) e Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich). A água destilada*

usada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Todos os reagentes e solventes químicos apresentam pureza de grau analítico.

### 3.3 FOTORREATOR

Para a realização dos experimentos, foi utilizado um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido por Klein (2015) com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares et al. (2014) e Manenti et al. (2015). O fotorreator se encontra instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/ Campus de Cerro Largo-RS.

O modulo experimental consistue em uma caixa com revestimento interno de inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV Vis), sendo 0,4m<sup>2</sup> a área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (fotorreator) cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, cut off 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 180 mm e espessura de 1,8 mm) utilizando um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m<sup>2</sup> de área iluminada). Um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do fotorreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (WUV m<sup>-2</sup>). Para se obter uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L), contendo um agitador magnético (Centaurus, modelo CAMA-15). Para manter uma recirculação adequada na solução, foi utilizado uma bomba peristáltica (MS Tecnopon, modelo DCM-100). Todos os tubos e conexões usados foram de teflon. Também foi utilizado um medidor de pH e temperatura (HANNA, modelo HI 3221).

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE FOTODEGRADAÇÃO

Seguindo o procedimento realizado por Leichtweis (2017), para a execução do processo foto-Fenton, foi acoplado um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, posicionado no centro do CPC, e preenchido com 1 L de lixiviado concentrado, do qual foi coletado uma pequena alíquota para amostra inicial. Na sequência, a bomba peristáltica foi ligada mantendo uma taxa de fluxo de 0,63 L min<sup>-1</sup> dentro de um sistema fechado. As três

*lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis entre 0,2 e 8,9 QUV kJ L<sup>-1</sup>, medidos no sensor UV posicionado no centro do fotorreator. No sistema fechado, uma fração de 27% do lixiviado permaneceu dentro do fotorreator durante 0,43 min, sendo constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, manteve-se o volume remanescente no escuro durante 1,16 min.*

*Para a estimativa de quantidade de energia UV acumulada ( $Q_{UV,n}$  kJ L<sup>-1</sup>) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo  $\Delta t$ , foi utilizada a Equação 6, descrita por Malato et al. (2002).*

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (6)$$

*Onde,  $t_n$  (s) é o tempo correspondente para o número  $n$  de amostras,  $V_t$  (L) é o volume total no reator,  $A_r$  (m<sup>2</sup>) é a área superficial iluminada do coletor e  $\overline{UV}_{G,n}$  é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo  $\Delta t_n$  (s).*

*Após um pequeno período de transferência de energia UV, aguardou-se a estabilização da temperatura da solução (20-43 °C). O pH da solução foi previamente ajustado para os valores requeridos (4 e 7,8) e então coletou-se a primeira alíquota. Antes de dar início as reações, foi adicionado ao efluente a ser tratado o ácido oxálico (ferrioxalato) e íons de ferro em concentrações pré-estabelecidas. Foram coletadas novas alíquotas a cada 5 minutos para avaliar a concentração de ferro dissolvido fixa (90 mg Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>).*

*Após estas etapas, adicionou-se a primeira dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 mg L<sup>-1</sup>) ao LAS e iniciou-se a execução da reação. Periodicamente foram retiradas alíquotas para monitorar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Quando a concentração residual atingia valores inferiores a 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>, procedeu-se a uma reposição para chegar novamente à concentração inicial.*

### 3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

*A determinação da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada por espectrofotometria, utilizando o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005), em que ocorre a formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reage com o metavanadato. A absorbância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi medida por espectrofotometria no comprimento de onda 450 nm.*

*A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções foram medidas utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). A absorvância relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) e conjugados (228, 284 e 310 nm) foi avaliada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min (CELM, LS-3 Plus).*

### 3.6 TESTES DE TOXICIDADE COM MICRO-CRUSTÁCEOS – ARTEMIA SALINA

*Os ensaios de toxicidade foram realizados seguindo a metodologia da solução de cultivo da eclosão dos cistos de Artemia salina, descrita por Meyer et al. (1982).*

*Para a eclosão dos cistos de Artemia salina, preparou-se a solução de Meyer, misturando em um balão volumétrico 23 g de NaCl,  $11,0 \pm 0,1$  g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $4,0 \pm 0,1$  g de  $Na_2SO_4$ ,  $1,3 \pm 0,1$  g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $0,7 \pm 0,1$  g de KCl completando com 1 L de água destilada. Com a solução de  $Na_2CO_3$ , ajustou-se o pH para 9,0. A solução de Meyer foi transferida em partes para um bécker de 250 mL, dividida por uma folha de transparência perfurada. O bécker foi disposto ao lado de uma lâmpada com incidência perpendicular a folha de transparência perfurada. Os cistos foram colocados na parte do bécker contrária a lâmpada. Este sistema permaneceu nestas condições e com temperatura ambiente por aproximadamente 48 h, quando se observou a migração das larvas mais resistentes para o lado da transparência perfurada que faz frente com a lâmpada. Estas larvas que migraram para o outro lado da folha foram selecionadas para efetuar os testes de toxicidade por se mostrarem mais resistentes.*

*As amostras do efluente tratado e não tratado foram preparadas na solução de Meyer em cinco diluições: 0, 20, 40, 60, 80 e 100% de efluente. Para uma solução controle foram dispostos 5 mL de solução de Meyer.*

*As amostras foram colocadas em tubos de ensaio de fundo chato com capacidade de 10 mL, juntamente com 10 larvas de Artemia salina. Os tubos foram incubados à temperatura*

*ambiente na presença de luz, por 24 h. Após este período, foram realizadas as contagens do número de organismos vivos em cada diluição do efluente. Os valores da  $DL_{50}$  foram estimados através do Software Trimmed Spearman-Kärber Method (HAMILTON et al., 1978).*

### 3.7 CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG-EM)

*A identificação de compostos contaminantes presentes no LAS bruto e LAS tratado pelo PFF induzido, foi realizada através de um procedimento de extração utilizando 3 x 20 mL de  $CH_2CL_2$  em 40 mL de amostra, posteriormente a camada orgânica sendo seca por  $MgSO_4$  anidro e concentrada por evaporação rotartica (Hei-VAP Precision, HEIDOLPH) a 40 °C.*

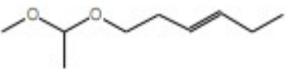
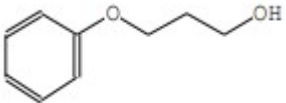
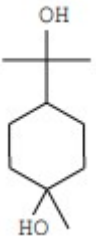
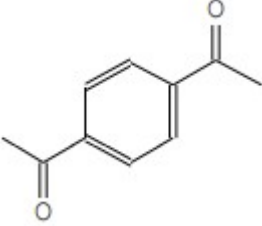
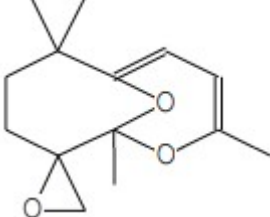
*Foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrometro de massa (GCMS – QP2010, SHIMADZU, Japão) com uma coluna NST 05 MS (30 mm x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m de espessura de revestimento) composta por 95% de dimetil polissiloxeno 5% e difenil. No equipamento, foi ajustada uma temperatura inicial de 50° C, mantida constante por 7 min, com aumento de 25° C  $min^{-1}$  até 280° C mantida por 20 min. A temperatura do injetor e do detector foi de 280° C, com temperatura de interface de 200° C. O equipamento foi ajustado a uma tensão de 0,88 kV, gerando a ionização de 70 eV para fragmentação molecular e produção de íons em um campo de massa (carga elétrica (m/z) de 25 a 500). A temperatura da fonte de ionização foi mantida a 250° C para seleção e quantificação dos compostos orgânicos. A proposta estrutural dos compostos foi baseada na biblioteca NIST 08 do GCMS-QP2010.*

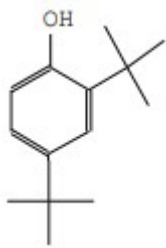
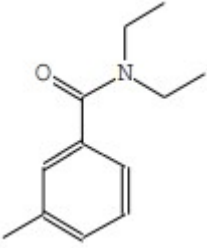
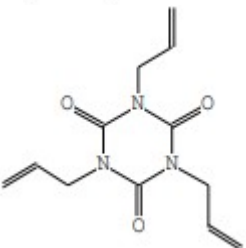
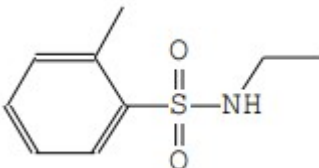
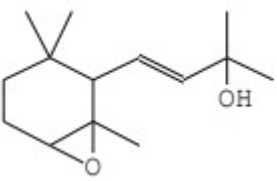
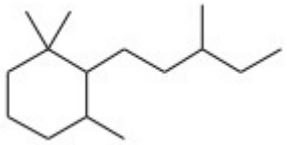
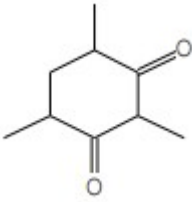
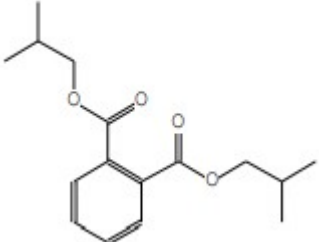
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

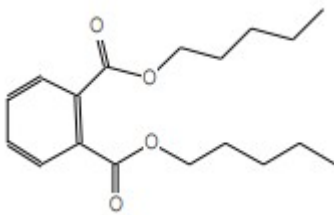

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO LAS E FORMADOS PÓS TRATAMENTO

*Através da análise no CG/EM do LAS não tratado, foi possível identificar uma série de compostos orgânicos de diversas estruturas moleculares diferentes. Os resultados desta caracterização estão apresentados na Tabela 2.*

Tabela 1. Caracterização dos compostos no LAS não tratado

$T_R$ (min)	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular	Número CAS
4,9	$C_9H_{18}O_2$		54340-97-5
4,98	$C_9H_{12}O_2$		6180-61-6
5,2	$C_{10}H_{20}O_2$		2451-01-6
5,65	$C_{10}H_{10}O_2$		1009-61-6
5,84	$C_{14}H_{20}O_3$		0-00-0

5,9	$C_{14}H_{22}O$		96-76-4
6,3	$C_{12}H_{17}NO$		134-62-3
6,7	$C_{12}H_{15}N_3O_3$		1025-15-6
6,8	$C_9H_{13}NO_2S$		1077-56-1
6,96	$C_{14}H_{24}O_2$		72294-84-9
7,55	$C_{15}H_{30}$		54965-05-8
7,62	$C_9H_{14}O_2$		20990-16-3
8,5	$C_{16}H_{22}O_4$		84-69-5

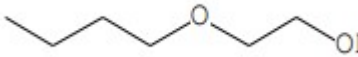
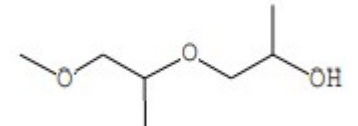
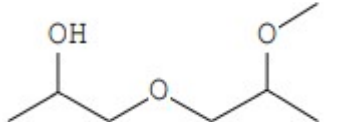
9,9	$C_{18}H_{26}O_4$		131-18-0
14,46	$C_{15}H_{16}O_2$		80-05-7

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

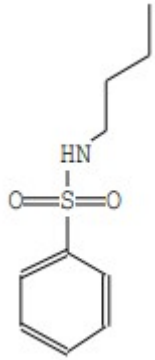
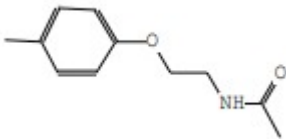
Pode se observar uma gama de compostos orgânicos presentes no lixiviado concentrado, pertencentes a vários grupos, tais como: alcanos, alcenos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos. Filho et al. (2001), destacam que devido a presença de tais substâncias, a degradação de matéria orgânica microbiológica pode ser ineficiente, o que contribui para o aumento do potencial poluidor do lixiviado. Com relação as funções químicas, estes autores destacam a presença de cetonas, álcoois, ácidos carboxílicos e compostos nitrogenados provavelmente é resultado da degradação parcial de matéria orgânica.

A aplicação de um processo foto-Fenton resultou na degradação/mineralização de uma fração significativa dos poluentes do LAS. Aplicando o processo foto-Fenton otimizado por Leichtweis, (2017), com as condições experimentais  $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $90 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$  e pH da solução 7,8, foram verificados no efluente tratado os subprodutos descritos na Tabela 3.

Tabela 2. Caracterização de compostos presentes no LAS tratado

Energia Acumulada ( $\text{kJ L}^{-1}$ )	$T_R$ (min)	Formula molecular	Estrutura molecular	Número CAS
	3,56	$C_6H_{14}O_2$		111-76-2
6,0	4,0	$C_7H_{16}O_3$		20324-32-7
	4,1	$C_7H_{16}O_3$		13429-07-7



7,8	$C_{10}H_{15}NO_2S$		3622-84-2
6,0			
9,3	$C_{10}H_{12}BrNO_2$		313552-85-1

---

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os compostos (E) -1- (1- Metoxietoxi) hexeno, Éter metílico de propileno e 1- (2- Metoxi propoxi)-2-propanol verificados tanto no efluente não tratado como no efluente tratado são caracterizados como solventes utilizados na injeção da amostra.

O composto formado N- Butilbenzenossulfonamida (TR = 7,8 min), é utilizado na indústria, sendo incorporado mecanicamente em plásticos (geralmente PVC) para aumentar a flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. No ambiente, este composto é considerado uma substância tóxica a microrganismos, plantas ou animais, podendo interferir nas funções do sistema nervoso (PUBCHEM, 2018). O composto N-[2-(4-Metil fenoxi) etil] (TR = 9,3 min), pode ser encontrado em fármacos utilizados para tratamento de desordem no sistema nervoso central (PUBCHEM, 2018).

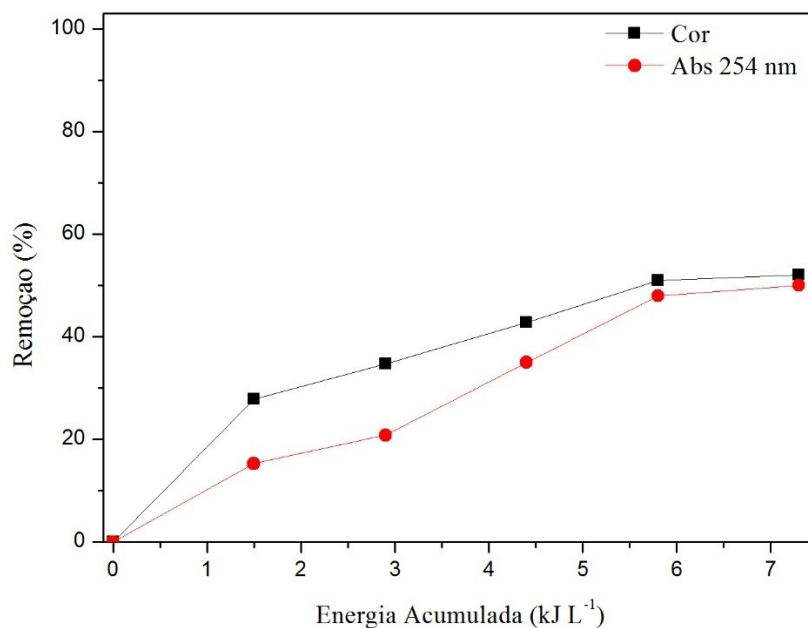
Dos compostos removidos através do processo foto-Fenton destaca-se o Bisfenol A ( $R_t = 14,46$  min) (Tabela 1), que é um composto amplamente utilizado na produção de policarbonatos e resinas epóxi usado em várias indústrias. O Bisfenol A é apontado como tóxico para microrganismos aeróbicos e anaeróbicos (BLUM e SPEECE,1991). É um disruptor endócrino bem conhecido capaz de imitar os hormônios e causar efeitos adversos tanto em humanos como em animais (BERONIUS et al., 2010). Essa característica faz com que este composto tenha um alto potencial tóxico e também explica parte da toxicidade apresentada pelo lixiviado bruto. A remoção destes compostos pode ser evidenciada como um resultado positivo do tratamento foto-Fenton induzido.

Também se destaca dentre os compostos removidos o Diamilftalato ( $R_t = 9,9\text{min}$ ) (Tabela 1), também considerado tóxico a saúde animal. Este composto, da família de ftalatos, possui efeitos não genômicos, exercendo efeitos inibitórios sobre as atividades funcionais dos receptores nicotínicos de acetilcolina em células cromatófilas animais. Além disso, os ftalatos tem potencial inibitório na sinalização de cálcio acoplada ao receptor nicotídico humano (PUBCHEM, 2018).

#### 4.2 TRATAMENTO FOTO-FENTON INDUZIDO

Foram realizados dois experimentos do processo foto-Fenton induzido nas melhores condições experimentais descritas por Leichtweis (2017) ( $500\text{ mg H}_2\text{O}_2\text{ L}^{-1}$  e  $90\text{ Fe}^{3+}\text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando os valores de pH inicial 4 e 7,8. Foi avaliada a remoção percentual de Cor Abs 254 nm em função variação da energia acumulada de 0,0 a  $7,3\text{ kJ L}^{-1}$ . Os resultados foram comparados para justificar a não necessidade de redução do pH e a adição do complexante orgânico ferrioxalato, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2. Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm, em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelo PFF. Condições operacionais:  $90\text{ mg Fe L}^{-1}$ ,  $500\text{ mg H}_2\text{O}_2\text{ L}^{-1}$ , pH 7,8.



Fonte: Elaborado pelo autor 2018.

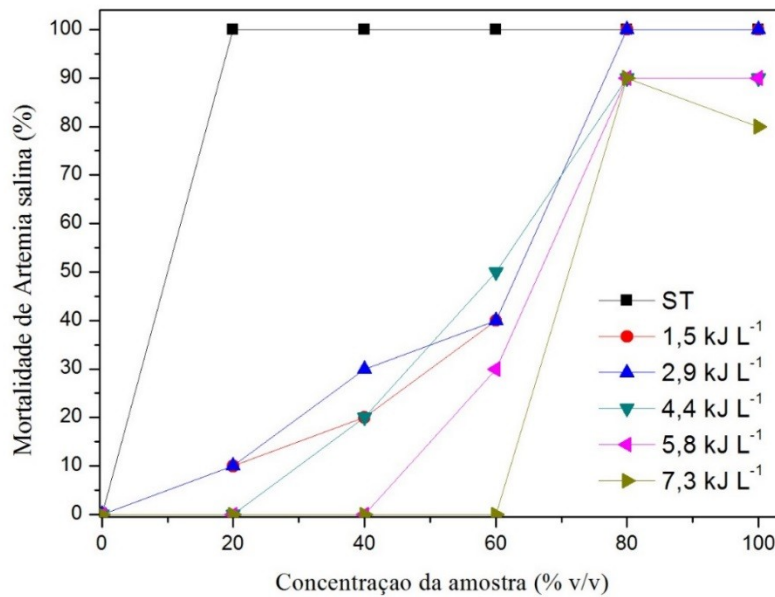
*A Figura 2 apresenta as remoções dos parâmetros investigados no PFF mantendo constante a concentração de  $Fe^{3+}$  de  $90\text{ mg L}^{-1}$  e  $H_2O_2$  de  $500\text{ mg L}^{-1}$ . A melhor condição testada foi em pH 7,8 e energia acumulada  $7,3\text{ kJ L}^{-1}$ , obtendo remoção de Cor e Abs 254 nm de 51,1 e 50,05%, respectivamente, além de um maior consumo de  $H_2O_2$ . Verificou-se que os resultados obtidos na condição ótima foram similares aos obtidos por Leichtweis (2017) com remoções de Cor e Abs 254 nm de 52,5 e 47%, respectivamente.*

*Salienta-se que em valores de pH mais próximos a neutralidade reduzem os custos operacionais, não sendo necessário a utilização de grandes quantidades de reagentes para a acidificação da solução e posterior neutralização, o que justifica a utilização de um complexante. A grande quantidade de reagentes utilizados na acidificação pode acarretar no aumento dos teores de sais, tais como  $Na^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , entre outros. Estes compostos podem conduzir a efeitos tóxicos para as reações, via formação de complexos com o ferro, levando a formação de radicais menos reativos e a possível formação de subprodutos intermediários (KIWI et al. 2000).*

#### 4.3 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE ATRAVÉS DO BIOINDICADOR ARTEMIA SALINA

*Os bioensaios de toxicidade com Artemia salina foram realizados visando a avaliação dos possíveis efeitos tóxicos em sistemas biológicos do reino animal, causados tanto pelo LAS não tratado, como pelos possíveis subprodutos do tratamento foto-Fenton. Com esse intuito realizaram-se várias diluições (20, 40, 60, 80, e 100%) das amostras em diferentes tempos de processo, representado pela quantidade de energia acumulada ( $1,5, 2,9, 4,4, 5,8, 7,3\text{ kJ L}^{-1}$ ), para verificar a influência da concentração do efluente e do tempo, respectivamente, na mortalidade das artemias. Os resultados são apresentados na Figura 3.*

Figura 3. Mortalidade de *Artemia salina* conforme feitas as diluições nas amostras



Fonte: Elaborado pelo autor 2018.

Na condição toxicológica extrema, ou seja, sem diluição das amostras (100%), tanto na amostra ST, como nas amostras tratadas com diferentes valores de energias acumuladas (1,5 – 7,3 kJ L<sup>-1</sup>), observou-se uma elevada mortalidade da espécie *Artemia salina*. Na medida que as soluções tratadas foram diluídas, observou-se um decréscimo na mortalidade. Em amostras na condição ótima de energia acumulada (7,3 kJ L<sup>-1</sup>) não foi verificada mortalidade para diluições menores que 60%, sugerindo ausência de toxicidade no efluente tratado diluído. Destaca-se ainda que o efluente ST apresentou níveis de mortalidade de 100% para todas diluições realizadas evidenciando a elevada toxicidade do efluente.

Os resultados dos bioensaios com *Artemia salina* para obtenção da dose letal mediana (DL<sub>50</sub>) no intervalo de confiança de 95%, utilizados para avaliar os efeitos tóxicos do LAS não tratado e tratado em função de diferentes valores de energia acumulada são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. DL<sub>50</sub> obtidos no teste de toxicidade com *Artemia salina* utilizando 10 larvas

$Q_{UV} (kJ L^{-1})$	$pH 7,8$	
	DL <sub>50</sub> (%)	IC (95,5%)
0,0	0	-
1,5	56	44-70
2,9	52	40-67
4,4	56	45-68
5,8	65	56-74
7,3	71	75-83

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores da diluição letal média (DL<sub>50</sub>) e dos intervalos de confiança (IC) para este bioensaio foram obtidos utilizando o software Trimmed Speraman-Karber (HAMILTON et al., 1977). As amostras de LAS tratadas a partir de 1,5 kJ L<sup>-1</sup> de energia acumulada não apresentaram toxicidade, conforme evidenciado pelo teste (Tabela 4). Segundo a Organização Mundial de Saúde, são considerados tóxicas substâncias que apresentam valores de DL<sub>50</sub> inferiores a 0,1% em *Artemia salina* (MEYER et al., 1982).

Com o reator operando nas condições ótimas determinadas por Leichtweis (2017), o processo apresentou limitada eficiência na redução de parâmetros físico-químicos, porém uma redução dos efeitos ecotoxicológicos. O efluente tratado não foi mais letal aos organismos (*Artemia salina*) do que o efluente bruto indicando que os residuais do processo, incluindo os subprodutos formados, não foram tóxicos aos organismos. O LAS tratado com 7,3 kJ L<sup>-1</sup> de energia acumulada apresentou maior DL<sub>50</sub>, ou seja, é a solução que necessita a maior quantidade de efluente para causar a mortalidade dos organismos, sugerindo que esta é a melhor condição experimental.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

*Através da realização deste trabalho foi possível avaliar a ação da reação foto-Fenton induzido com complexante orgânico ácido oxálico no tratamento de LAS, aplicando um processo previamente otimizado. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos por Leichtweis (2017) indicando boa reprodutibilidade do processo.*

*Com os resultados cinéticos obtidos, verificou-se uma redução percentual de Cor e Abs 254 nm (compostos aromáticos) relativamente baixa, sugerindo uma eficiência limitada do processo estudado. Desta forma sugere-se a integração do PFF com um processo convencional (físico-químico ou biológico) e/ou o estudo de outros tipos de complexantes visando um aumento na eficiência.*

*A análise via CG/EM identificou a presença de uma grande variedade compostos tóxicos no LAS não tratado, tais como o Bisfenol A e Diamilftalato, mostrando seu grande potencial de contaminação ambiental. Uma grande parte destes compostos foi degradada e/ou reduzida a compostos mais simples pelo PFF estudado, conforme indicado pela significativa redução de compostos presentes no LAS tratado.*

*Uma significativa redução na toxicidade (*Artemia salina*) foi observado após a aplicação do PFF induzido, que pode estar relacionada a remoção da maior parte dos compostos tóxicos presentes no LAS. É importante salientar que mais ensaios de toxicidade, utilizando outros tipos de bioindicadores, podem fornecer uma variação mais completa dos efeitos ecotoxicológicos do efluente.*

## REFERÊNCIAS

- ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2016.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA B., GRANATO A, C. MALPASS G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. *Ambiente & Água*. v. 11, n. 2, 2016.
- ASAKURA, H.; MATSUTO, T.; TANAKA, N. **Behavior of endocrine- disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan**. *Waste Management*, v. 24, p.613-633, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Resíduos sólidos**. Classificação - NBR-10.004, 2004.
- BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC-USO, 1999.
- BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M. A. **Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction**. *Chemistry Chemical Reviews*. v.109, n.12, p.6570–6631, 2009.
- BUDI, S.; SULIASIH, B. A.; OTHMAN, M. S.; HENG, L. Y.; SURIF, S. **Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant**. *Waste management*, v. 55, p. 231-237, 2016.
- FAN H.J., SHU H.Y., YANG H.S., CHEN W.C. **Characteristics of landfill leachates in central Taiwan**. *Science Total Environmental*. v. 361 (1-3), 25-37, 2006.
- Filho, I.N., Von Muhlen, C., Caramão, E.B., 2001. **Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM**. *Química Nova*. 24, 554–556.
- FLECK, E. **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2003. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P., KENNEDY, C. **Waste production must peak this century**. *Nature*, 502, 615-617, 2013.
- HUANG, W.; BRIGANTE, M.; WU, F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. **Development of a new homogenous photo- Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 239, p. 17-23, 2012.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2012.

KIWI, J. L.; WILLIAMSON, K. L.; OWEN, A. G. **Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>)**. *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 2162-2168, 2000.

KLAUCK, C. R.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. **Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment**. *Brazilian Journal of Biology*, v. 75, p. 57-62, 2015.

KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 2015. 92p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2015.

KURNIAWAN, T.A.; WAI-HUNG, L.; CHAN, G.Y. **Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 80-100, 2006.

LEICHTWEIS, Jandira. *Avaliação do Processo foto-Fenton induzido com complexante orgânico ácido oxálico para tratamento de lixiviado de aterros sanitários*. 2017. 57 f. (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

LI, G.; CHEN, J.; YAN, W.; SANG, N. **A comparison of the toxicity of landfill leachate exposure at the seed soaking and germination stages of Zea mays L. (maize)**. *Journal of environmental sciences* v. 55, p.206-213, 2016.

MALATO, S., FERNANDEZ-IBANEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends**. *Catal. Today*, v. 147, p.1–59, 2009.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. **“Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin”**. *Chemosphere*, v.47, p. 235, 2002.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-Fenton e biológico integrados**. 2013. 229p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, PR. 2013.

MANENTI, D.R.; SOARES, P.A.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. **Insights into solar photoFenton process using iron(III)- organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment**. *Chemical Engineering Journal*, v. 266, p. 203-212, 2015b.

MEYER, B.N.; FERRIGNI, N.R.; PUTNAM, J.E.; JACOBSEN, L.B.; NICHOLS, D.E.; MCLAUGHLIN, J.L. **Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents**. *Planta Médica*, v. 45, p. 35–36, 1982.



MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. **Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters**. *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado**. *Quim. Nova*, v. 34, p. 1370-1377, 2011.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. **Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate**. *Talanta*, v. 66, p.86-91, 2005.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; STAPPEN, G. V. **Review: Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing**. *Environmental Pollution*, v. 144, p. 453-462, 2006.

ÖMAN, C. B.; JUNESTEDT, C. **Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds**. *Waste Management[S.I.]*, v. 28, n. 10, p. 1876-1891, 2008.

PERTILE, C. **Avaliação de processos de separação por membranas como alternativas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2013. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013.

PUBCHEM. **National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=19241**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/19241>. Acesso em: 02 jul. 2018.

PUBCHEM. **National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=538338**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/538338>. Acesso em: 02 jul. 2018.

*PUBCHEM. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=8561. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8561>. Acesso em: 02 jul. 2018.*

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. **Landfill leachate treatment: review and opportunity**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RODRIGUES, N. L. V. B.; PAWLOWSKY, U. **Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe II A - não inertes e classe II B - inertes**. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 12, p. 8-16, 2007.

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. **Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution**. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, p. 1-10, 2012.

- SILVA, S. S. et al. **Photodegradation of nonionic surfactant with different ethoxy groups in aqueous effluents by photo-Fenton**. *Journal Environment Technology*, 1028, p. 1-28, 2013a.
- SVENSSON, B. M.; MATHIASSEN, L.; MARTENSSON, L.; BERGSTROM, S. **Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills**. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 102, p. 309-321, 2005.
- UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. **Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate**. *Waste Management*, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.
- VASQUEZ, M. I.; FATTA-KASSINOS, D. **Is the evaluation of “traditional” physicochemical parameters sufficient to explain the potential toxicity of the treated wastewater at sewage treatment plants?** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 3516-3258, 2013.
- VEIGA, T. B. et al. **Building sustainability indicators in the health dimension for solid waste management**. *Revista Latino-Americana de Enfermagem*, v. 24, 2016.
- ŽALTAUSKAITĖ, J.; VAISIŪNAITĖ, R. **Evaluation of municipal effluent toxicity using higher plants and invertebrates**. *Environmental Research, Engineering and Management*, v. 53, p. 17-23, 2010.
- ZAZOULI, M. A. et al. **Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables**. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v. 9, n. 1, p. 3–3, 2012.