



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

MICHELY SCHMITZ

**AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE E GENOTOXICIDADE AGUDAS DE
UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO PELO PROCESSO
FOTO- ELETRO-FENTON**

CERRO LARGO

2019

MICHELY SCHMITZ

**AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE E GENOTOXICIDADE AGUDAS DE
UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO PELO PROCESSO
FOTO- ELETRO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus* Cerro Largo, como requisito para a obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitarista.

**Orientador: Fernando H. Borba
Co-orientador: Leandro Pellenz**

CERRO LARGO - RS

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Schmitz, Michely

Avaliação da fitotoxicidade e genotoxicidade agudas de um lixiviado de aterro sanitário tratado pelo processo foto-eletro-Fenton / Michely Schmitz. -- 2019. 42 f.

Orientador: Dr Fernando Henrique Borba.

Co-orientador: Msc Leandro Pellenz.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Lixiviado de aterro sanitário. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Genotoxicidade. 4. Fitotoxicidade. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Pellenz, Leandro, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

MICHELY SCHMITZ

**AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE E GENOTOTXICIDADE AGUDAS DE
UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO PELO PROCESSO FOTO-
ELETRO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Co-orientador: Msc. Leandro Pellenz

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

09 / 07 / 19

BANCA EXAMINADORA


Msc. Leandro Pellenz – UFFS


Dr. Daniel Joner Daroit


Msc. Manoel F. M. Lassen – UFFS

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é resultado de um esforço em conjunto, sendo que não posso deixar de agradecer a todos que de alguma forma participaram do mesmo.

A minha família que esteve sempre ao meu lado, independentemente da situação.

A minha mãe Marisa Trojack, por ter sido minha maior motivação e sem a qual nada disso seria possível.

Ao meu pai de coração Oneide Kronbauer, que foi um alicerce durante esse período.

Aos meus irmãos Amanda Schmitz e Matheus Kronbauer por serem motivos do meu esforço.

Ao meu companheiro e grande amigo, Gustavo O. Furstenau, pelo importante papel em minha vida.

Aos meus tios Marcia Ristow e Claudionor Ristow, pelo amor, carinho e suporte.

A minha avó Maria E. Trojack pelo incentivo e suporte.

Ao meu orientador Fernando H. Borba pelos ensinamentos durante esse percurso.

Ao Diego R. Manenti (*in memoriam*), pelos ensinamentos deixados.

Ao meu co-orientador Leandro Pellenz, pela paciência, amizade e ensinamentos.

Aos amigos que fiz durante esses anos: Aleff Coelho, Camilo Jablonski, Caroline Somavilla, Ingrid Soffner, Paola Muniz, Marceli Thewes e Marcelo Schorr.

Aos colegas do grupo de pesquisa.

Aos técnicos de laboratório da UFFS Campus Cerro Largo, sempre dispostos a auxiliar.

A Universidade Federal da Fronteira Sul pelo suporte fornecido.

RESUMO

Lixiviado é um dos principais subprodutos da degradação de resíduos sólidos em aterros sanitários. Este efluente é caracterizado por possuir uma grande variedade de poluentes, com destaque altas concentrações de matéria orgânica, componentes refratários e compostos potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a toxicidade aguda e genotoxicidade de um lixiviado de aterro sanitário tratado por um processo oxidativo avançado (foto-eleto-Fenton) utilizando *Allium cepa* e *Lactuca sativa*, respectivamente, como bioindicadores. O processo de oxidação foto-eleto-Fenton foi conduzido com o uso de eletrodos de ferro doce, radiação UV-C e inserção de O₂, em condições experimentais previamente otimizadas de concentração constante de 300 mg H₂O₂ L⁻¹, intensidade de corrente 0,9 A e vazão do sistema de 0,6 L min⁻¹. O processo promoveu uma remoção de aproximadamente 93% de absorbância em 254 nm e 94% de cor em 60 minutos. No entanto, testes de genotoxicidade apontaram uma possível melhor condição de tratamento em 15 minutos de processo, apresentando um índice mitótico de células de *Allium cepa* de 5,36%. Os ensaios de fitotoxicidade utilizando *Lactuca sativa* indicaram uma redução da toxicidade ao organismo teste das amostras em todos os tempos de tratamento, em relação ao lixiviado bruto. Foram observados maiores índices de germinação e menores taxas de inibição de crescimento de raízes e hipocótilos nos organismos submetidos às amostras tratadas, com destaque para concentrações letais 25,9 e 41,3% maiores em relação ao efluente bruto nos tempos de tratamento 15 e 30 minutos, respectivamente. Nas condições aplicadas o processo se mostrou eficiente na remoção de uma fração da carga de poluentes presente no lixiviado de aterro sanitário e moderadamente eficiente na redução da genotoxicidade e fitotoxicidade para os organismos testados, se tornando uma alternativa para a redução dos impactos ambientais causados pelo descarte deste efluente em solos e corpos hídricos.

Palavras-chave: Lixiviado de Aterro Sanitário. Processos Oxidativos Avançados. Genotoxicidade. Fitotoxicidade.

ABSTRACT

Leachate is one of the many byproducts of the degradation of solid waste in landfills. This effluent is characterized by having a large variety of pollutants, with high concentrations of organic matter, refractory components and compounds that are potentially toxic to the environment. Within this context, the aim of this research was to assess the acute toxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by a photo-electro-Fenton oxidation process using *Allium cepa* e *Lactuca sativa*, respectively, as bioindicators. The photo-electro-Fenton oxidation process was conducted using soft iron electrodes, UV-C radiation O₂ injection, under previously optimized experimental conditions of constant concentration of 300 mg H₂O₂ L⁻¹, current intensity of 0.9 A and system flow rate of 0.6 L min⁻¹. The system reached a removal of approximately 93% of absorbance at 254 nm and 94% of color in 60 minutes. However, the genotoxicity assays indicated a possible best condition at 15 minutes treatment time, presenting a mitotic index of 5.36% in *Allium cepa* cells. The phytotoxicity assays indicated a reduction of toxicity to the test organism in all the treatment times, in comparison with the raw leachate. Higher germination indexes and lower rates of growth inhibition of roots and hypocotyls were observed in the organisms exposed to treated samples, with emphasis on lethal concentrations 25.9 and 41.3% higher in comparison to the raw effluent in treatment times of 15 and 30 minutes, respectively. Under the applied conditions, the photo-electro-Fenton process showed to be efficient in the removal of a significant the pollutant load present in landfill leachate and moderately efficient in the reduction of genotoxicity and phytotoxicity for the tested organisms, becoming an alternative for the reduction of environmental impacts caused by the discharge of this effluent in soils and water bodies.

Keywords: Landfill Leachate. Advanced Oxidation Processes. Genotoxicity. Phytotoxicity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	10
3.1.1 Aterros sanitários	10
3.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	11
3.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	13
3.3.1 Processos Oxidativos Avançados	13
3.3.1.1 Reações Fenton.....	13
3.3.1.2 Reações foto-Fenton	14
3.3.1.3 Reações Eletro-Fenton.....	14
3.4 PARÂMETROS INFLUENTES NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	15
3.4.1 pH	15
3.4.2 Concentração dos reagentes Fenton	15
3.4.3 Material do eletrodo	17
3.5 ENSAIOS BIOLÓGICOS DE ECOTOXICIDADE	17
3.5.1 Genotoxicidade (<i>Allium cepa</i>)	18
3.5.2 Fitotoxicidade (<i>Lactuca sativa</i>)	19
4.1 AMOSTRAGEM E COLETA DO EFLUENTE.....	22
4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	22
4.3 REATOR FEF E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.5 ENSAIOS BIOLÓGICOS	24
4.5.1 Genotoxicidade	24
4.5.2 Fitotoxicidade	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA EM 254 nm E COR	29

5.2 AVALIAÇÃO DA GENOTOXICIDADE.....	29
5.2.1 Índice Mitótico	30
5.2.2 Anormalidades nucleares.....	30
5.2.3 Índice de Germinação	32
5.2.4 Germinação Absoluta.....	32
5.2.5 Percentual de inibição de crescimento relativo as raízes e ao hipocótilo	33
5.2.6 Concentração Letal.....	34
6 CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Visando aliar desenvolvimento com qualidade ambiental, o Brasil, assim como outros países em desenvolvimento, tem buscado atualizar suas legislações ambientais. Uma das ações mais importantes neste contexto foi à criação da Lei 12.305 de 02 de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS). Esta Lei estabelece os aterros sanitários como forma de disposição ambientalmente adequada de resíduos sólidos. Aterros sanitários são definidos pelo Ministério do Meio Ambiente (2009) obras de engenharia projetadas sob critérios técnicos, cuja finalidade é garantir a disposição dos resíduos sólidos urbanos em solo sem causar danos à saúde pública e ao meio ambiente.

A decomposição dos resíduos em aterros implica na geração de, entre outros subprodutos, um efluente conhecido como lixiviado, percolado ou chorume. O lixiviado de aterro sanitário (LAS) apresenta grande concentração de substâncias sólidas, alto teor de matéria orgânica (Ministério do Meio Ambiente, 2009), presença de patógenos (MATEJCZYK et al., 2011) além de uma alta toxicidade (COSTA et al., 2018; KLAUK et al., 2017) e características recalcitrantes (SEIBERT, 2017). A composição e quantidade de produção de LAS dependem de uma série de fatores, como condições climáticas, temperatura, umidade, pH, composição, forma de disposição densidade e idade dos resíduos (Ministério do Meio Ambiente, 2009).

Devido às características do LAS, especialmente a grande quantidade e variedade de poluentes, seu tratamento e disposição adequado ainda apresentam um desafio para os gestores de resíduos, bem como para a comunidade científica. Uma das alternativas de tratamento sugeridas são os processos oxidativos avançados (POAs), devido à sua capacidade de degradação de uma grande variedade de poluentes por meio da geração *in situ* de radicais oxidantes fortes (KHAN, et al., 2019; SHARMA & FENG, 2019). Dentre os POAs, destacam-se os sistemas baseados na reação Fenton, por seu grande potencial de geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) entre outros mecanismos de degradação de poluentes (MANENTI, 2011).

No entanto, a degradação e mineralização da carga orgânica do lixiviado, normalmente observada por parâmetros como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) não garante a eliminação total da toxicidade ambiental deste efluente (SILVA, 2002). Desta forma, a adoção de ensaios biológicos tais como os testes de toxicidade aguda é considerada um parâmetro importante

para investigar os possíveis efeitos adversos a seres vivos e recalcitrância do efluente a sistemas biológicos e ecossistemas aquáticos. Estes testes também possuem grande relevância pois nos processos de degradação de poluentes podem inclusive ser formados subprodutos mais tóxicos que os compostos iniciais. (PALÁCIO, 2009).

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo avaliar a genotoxicidade e fitotoxicidade agudas de LAS bruto e tratado por processo oxidativo avançado foto-eleto-Fenton (FEF), utilizando os bioindicadores *Allium cepa* e *Lactuca sativa*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

A constante e rápida evolução tecnológica aliada ao crescimento populacional e ao aumento dos padrões de vida da sociedade está relacionada a uma crescente demanda por produtos e bens de consumo, que conseqüentemente, acarreta em um significativo aumento no volume de resíduos produzidos (ABRELPE, 2017).

De acordo com levantamentos da ABRELPE (2017) a geração anual de resíduos no Brasil vem crescendo anualmente, e atingiu um total anual de 78,4 milhões de toneladas em 2017. Neste contexto, a escolha de alternativas adequadas para a disposição/alocação destes resíduos é de fundamental importância (SEIBERT et al., 2019).

Durante muito tempo estes materiais eram alocados nos denominados lixões, uma maneira ambientalmente inadequada, visto que os mesmos não possuem impermeabilização, coleta de gases e percolados, entre outros aspectos básicos para se atender necessidades de saúde pública (BRASIL, 2011). Almejando alcançar a eliminação dos lixões, com a criação da Lei 12.305 (BRASIL, 2010) indicou-se uma maneira com menos impactos ambientais de alocar estes resíduos, o que conhecemos atualmente por aterro sanitário.

3.1.1 Aterros sanitários

A Lei 12.305 (BRASIL, 2010) determina que os resíduos sólidos no Brasil devam receber uma destinação ambientalmente adequada, que engloba reutilização, reciclagem, compostagem, a recuperação o reaproveitamento energético e a destinação final em aterros. Os aterros sanitários estão descritos nesta Lei como uma forma adequada de disposição final de resíduos, devendo-se observar as normas operacionais específicas, de modo a evitar riscos ou danos à saúde pública.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992), na NBR 8419/1992 classifica os aterros sanitários como uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, que preconiza a não causa de danos à saúde pública e ao meio ambiente, visando utilizar princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível. A NBR 8419/1992 também determina as condições e especificidades da realização de um projeto de engenharia para um aterro sanitário, prevendo inclusive o sistema de drenagem e remoção de percolato/lixiviado.

3.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O LAS é um efluente formado pela percolação da água da chuva através das camadas de resíduos em aterros sanitários ou em demais formas de despejo de resíduos (KOSHY et al., 2007). Filho F. (2017) cita que o lixiviado de aterro sanitário (LAS) é um líquido de cor escura, odor forte, com elevada carga orgânica e sua composição varia conforme a composição e idade do resíduo.

A decomposição dos resíduos e consequente geração do lixiviado é classificada em quatro fases: fase aeróbica, anaeróbica ácida, metanogênica inicial e metanogênica estável (CHRISTENSEN & KJELDSEN, 1995). Durante a fase aeróbica inicial, ainda há presença de oxigênio nos resíduos recém enterrados, que é rapidamente consumido, resultando na produção de CO₂. A fase aeróbica em um aterro dura apenas alguns dias pois o oxigênio não é reabastecido quando o resíduo é coberto. Na segunda fase descrita por as bactérias hidrolíticas, fermentativas e acetogênicas dominam, resultando em acúmulo de ácidos carboxílicos e diminuição do pH. O início da fase metanogênica ocorre quando quantidades mensuráveis de metano são produzidas. As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) começam a diminuir e o pH aumenta à medida que os ácidos são consumidos. As relações DBO a demanda química de oxigênio (DQO) também diminuirão à medida que os ácidos carboxílicos forem consumidos. A última fase é a fase metanogênica estável onde a taxa de produção de metano atingirá seu máximo e diminuirá a partir de então, à medida que o conjunto de substratos solúveis (ácidos carboxílicos) diminuam (KJELDSEN et al., 2010).

O LAS proveniente do mesmo aterro sanitário que o utilizado nesta pesquisa foi previamente caracterizado por SEIBERT et al., (2019) e sua composição físico-química é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterização físico-química de LAS de um Centro de Tratamento de Resíduos Sólidos do Noroeste do Rio Grande do Sul – RS.

Parâmetro	Unidade	Faixa de valores
DQO	mg O ₂ L ⁻¹	2441 ± 73
DBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	451 ± 18
DBO ₅ /DQO	-	0,18
Carbono Total	mg C L ⁻¹	2225 ± 133
Sólidos totais	mg L ⁻¹	5000 ± 250
Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	437 ± 13
Sólidos Voláteis	mg L ⁻¹	399 ± 27
Sólidos Fixos	mg L ⁻¹	117 ± 6
Nitrogênio Total	mg N L ⁻¹	1403 ± 84
Ferro Total Dissolvido	mg Fe L ⁻¹	11.29 ± 0.45
pH	Escala Sörensen	7,5 – 9,0
Condutividade	µS cm ⁻¹	21 ± 1
Turbidez	(NTU)	81.0 ± 3
Absorbância 254 nm	(u.a.)	1.672 ± 0.1
Temperatura	°C	23.1 ± 1.4
Cor (dil. 1:25)	mg Pt-Co L ⁻¹	1180 ± 70

Fonte: Adaptado de Seibert et al., (2019)

Embora os aterros sanitários sejam considerados uma forma ambientalmente adequada de disposição final de resíduos, o LAS formado na decomposição dos resíduos é reportado por diversos autores como um componente com alto potencial poluidor, possuindo características tóxicas, recalcitrantes e alta concentração de DBO (COSTA et al., 2018; KLAUCK et al., 2017; NBR 8419/1992). Desta forma, é de fundamental importância, não só a disposição correta dos resíduos, mas também o gerenciamento adequado do LAS, com processos de tratamento que garantam a eliminação e/ou minimização dos seus impactos no meio ambiente.

3.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

3.3.1 Processos convencionais de tratamento

Dentre os processos convencionais destacam-se o tratamento biológico aeróbio e o tratamento físico-químico. Processos biológicos aeróbios, que incluem lagoas aerada e lodos ativados, permitem uma redução parcial de poluentes orgânicos biodegradáveis e nitrificação do nitrogênio amoniacal (RENOU et al., 2008). De acordo Talaj et al., (2019), os processos biológicos conferem boa eficiência para os lixiviados jovens, enquanto que os lixiviados antigos requerem processos de oxidação química, coagulação-floculação, precipitação química, ozonização, adsorção por carvão ativado ou osmose reversa. Devido às limitações dos processos biológicos, é bastante comum a indicação de integração de processos de tratamento, visando aumentar a eficiência e obter uma boa relação custo-benefício (TALAJ et al., 2019).

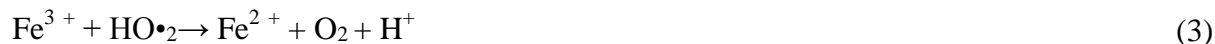
3.3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs são baseados em uma série de reações que formam agentes oxidantes, tais como o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$), capazes de fragmentar compostos orgânicos complexos para formas mais simples, ou até mesmo promover a sua total degradação para CO_2 , H_2O e íons (BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A, 2009). Dentre os processos de oxidação avançada destacam-se os processos Fenton, foto-Fenton e foto-eletro-fenton, que tem sido utilizados em diversos estudos recentes, e se mostrado como uma alternativa relevante no tratamento de LAS. (WELTER et al., 2018; SEIBERT, D., 2017; SRUTHI et al., 2018; COSTA et al., 2018).

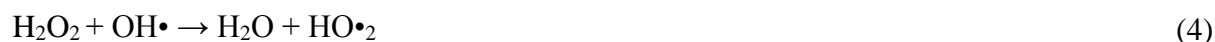
3.3.2.1 Reações Fenton

No processo de Fenton, a reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) leva à produção de radicais hidroxila sob condições ácidas, como mostrado na Equação (1). O íon férrico gerado através da reação de Fenton, reage ainda com H_2O_2 e regenera íons ferrosos como nas Equações (2) e (3) (SRUTHI et al., 2018; BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A, 2009). Radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) estão entre os oxidantes conhecidos mais fortes, com um

potencial oxidativo de 2.73 eV além de baixa seletividade, sendo as espécies oxidantes mais utilizadas no processo Fenton (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



Porém, uma série de outras reações podem ocorrer através da variação do pH e concentração de reagentes, sendo algumas delas indesejadas ao processo por consumirem agentes oxidantes e reagentes na produção de radicais menos oxidativos, como demonstrado nas Equações (4) a (8) (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



3.3.2.2 Reações foto-Fenton

A combinação entre a aplicação de radiação ultravioleta e o processo Fenton, denomina-se foto-Fenton. O processo foto-Fenton pode produzir uma maior eficiência na degradação do contaminante, pois a fotólise de H_2O_2 (Equação 9) contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila. Ocorre um aumento na eficiência do reagente na produção de radicais livres quando se utiliza da radiação UV-Vis, em consequência da foto-redução do ferro (III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de ferro (III) com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do H_2O_2 (HASSEMER M., 2006).



3.3.2.3 Reações Eletro-Fenton

No processo eletro-Fenton é aplicada uma corrente elétrica na solução através da inserção de cátodos e ânodos. O processo é baseado na geração contínua *in situ* de H_2O_2 no

cátodo alimentado com O_2 (Equação 10) e na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 11) (BRILLAS et al., 1998).



A geração/regeneração dos reagentes do processo Fenton por meio de aplicação de corrente elétrica tende a aumentar a eficiência de remoção de poluentes, uma vez que mais espécies oxidantes estarão disponíveis no meio reacional. Além disso, nesse processo são demandadas quantidades menores dos reagentes Fenton para dar início ao processo (MOREIRA et al., 2017). Alguns materiais de eletrodos, tais como ferro fundido e aço inoxidável, por possuírem ferro em sua composição, podem liberar íons ferrosos no meio reacional, favorecendo o processo (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

3.4 PARÂMETROS INFLUENTES NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Devido aos POAs serem processos complexos, envolvendo uma série de reações químicas, diversos fatores podem influenciar a sua eficiência e cinética de degradação e/ou mineralização de poluentes (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

3.4.1 pH

Um dos parâmetros a ser levado em conta nos processos Fenton é o pH, uma vez que diversos autores indicam uma melhor condição do processo em pH's ácidos (MOREIRA et al., 2016; MANENTI, 2013). Essa melhor condição no meio reacional, é de corrente de uma maior disponibilidade de íons de ferro em solução devido à sua não precipitação, ausência de carbonatos e bicarbonatos, que são sequestradores de $OH\cdot$. Além disso, em valores de pH superiores a 5 as moléculas de H_2O_2 mostra-se instável, o que diminui o seu poder oxidativo (SHENG et al., 2010).

3.4.1 Concentração dos reagentes Fenton

A presença em solução concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} é o principal fator para obtenção dos radicais hidroxila pelos processos baseados na reação Fenton (Equação 1). Além disso, a fração molar destes dois reagentes ($[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$) em solução também é um parâmetro de grande importância para a eficiência do processo. Concentrações de H_2O_2 em excesso podem levar a geração dos radicais hidroperoxila ($HO\cdot_2$), sendo estes menos oxidativos ($E^\circ = 1.65$ V)

quando comparados ao $\text{OH}\cdot$ ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$), conforme apresentado na Equação 2. Outras reações intermediárias também podem ocorrer na presença em excesso de H_2O_2 e Fe^{2+} , reduzindo a eficiência do processo (Equações 3 a 8) (MOREIRA et al., 2017). A disponibilidade dos reagentes Fenton em solução depende de diversas condições, tais como: concentrações iniciais adicionadas, composição do efluente, configuração do reator utilizado e capacidade do processo de gerar e regenerar H_2O_2 e Fe^{2+} (BOUAFIA-CHERGUI et al., 2010).

3.4.2 O_2 dissolvido

A eletrogeração de H_2O_2 *in situ*, a partir da redução catódica de dois elétrons de oxigênio em meio ácido e/ou neutro ocorre de acordo com a Equação 10 (FOLLER; BOMBARD, 1995). Para que esse mecanismo seja favorecido, deve ser fornecido oxigênio e/ou realizada aeração contínua do reator, sendo que a eletrogeração de H_2O_2 é proporcional às taxas de oxigênio fornecido (GARCÍA et al., 2013; LABIADH et al., 2015; ROSALES et al., 2009).

3.4.3 Intensidade de corrente e distância entre eletrodos

A intensidade de corrente promove a oxidação anódica, eletrogeração de H_2O_2 a partir da redução de oxigênio (Equação 10) e redução catódica de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 11). Nos processos envolvendo EF, geralmente a taxa de degradação dos poluentes aumenta com o aumento de intensidade de corrente, pois mais espécies oxidantes são formadas ao longo do processo (FERNANDES et al., 2012; GARCIA-SEGURA; CAVALCANTI; BRILLAS, 2014). No entanto, a intensidade de corrente não pode ser aumentada indefinidamente, uma vez que a taxa de reações intermediárias também é aumentada, podendo levar à diminuição da eficiência do processo. Na definição da melhor intensidade de corrente é necessário levar em conta, além da taxa de degradação de contaminantes, a viabilidade econômica em termos de consumo de energia para operação de células eletroquímicas em grande escala (MOREIRA et al., 2017). Otimizar a distância entre eletrodos também tem sido um meio estudado de otimizar a performance do processo. Pesquisas reportam que as melhores eficiências podem ser obtidas em distâncias pequenas entre eletrodos, próximas a 1 cm (ATMACA, 2009; MOHAJERI et al., 2010; ZHANG; ZHANG; ZHOU, 2006).

3.4.4 Material do eletrodo

O material do eletrodo determinará os íons e espécies que serão liberadas na solução, tornando sua investigação de grande importância para o desempenho do processo. Normalmente são utilizados materiais como: grafite, carbono-felt, aço inoxidável, alumínio,

ferro, titânio, diamante dopado com boro, entre outros (BAIJU et al., 2018; BUENO et al., 2018; DAVARNEJAD; MOHAMMADI; ISMAIL, 2014; DÍEZ et al., 2016; GARCÍA et al., 2013; SEIBERT et al., 2017).

3.5 ENSAIOS BIOLÓGICOS DE ECOTOXICIDADE

A Resolução do CONAMA 430 de 2011 define ensaios de ecotoxicidade como métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica. Ainda, a Resolução cita que os efluentes não devem possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Segundo Sobrero e Ronco (2004) os ensaios biológicos são ferramentas de diagnóstico adequadas para determinar o efeito de agentes físicos e químicos em organismos de teste sob condições experimentais específicas e controladas. Estes efeitos podem ser de inibição e ampliação, avaliados pela reação de organismos, tais como morte, crescimento, proliferação, multiplicação, alterações morfológicas, fisiológicas ou histológicas. Uma avaliação de risco do LAS é tradicionalmente baseada em análises físico-químicas de parâmetros e compostos específicos. No entanto, esta avaliação de não é suficiente para conhecer os potenciais efeitos tóxicos desta mistura complexa em organismos vivos. Em paralelo com as análises físico-química, bioensaios podem ser usados para caracterizar a toxicidade de LAS, permitindo conhecer efeito biológico de seus constituintes. Assim, fatores como biodisponibilidade, efeitos sinérgicos, antagônicos ou aditivos podem ser avaliados diretamente, sem a necessidade de suposições e extrapolações feitas a partir de análises químicas. (KJELDSEN et al., 2017).

A Tabela 3 apresenta ensaios de toxicidade padronizados por normas brasileiras e seus respectivos organismos teste.

Tabela 3 – Testes de toxicidade aquática padronizados pela ABNT e CETESB

Organismo	Efeito	Espécie	Normas brasileiras
Bactéria	Agudo	<i>Vibrio Fischeri</i>	CETESB L5.227 ⁴⁰
Bactéria	Agudo	<i>Spirillum volutans</i>	CETESB L5.228 ⁴¹
Alga	Crônico	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CETESB L5.020 ⁴² e ABNT, NBR 12648 ⁴³
Microcrustáceo	Agudo	<i>Daphnia similis</i> , <i>Daphnia magna</i>	CETESB L5.018 ⁴⁴ e ABNT, NBR 12713 ⁴⁵
Microcrustáceo	Agudo	<i>Artemia salina</i>	CETESB L5.021 ⁴⁶
Microcrustáceo	Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	CETESB L5.022 ⁴⁷ e ABNT, NBR 13373 ⁴⁸
Peixe	Agudo	<i>Danio rerio</i> , <i>Pimephales promelas</i>	CETESB L5.019 ⁴⁹ e ABNT, NBR 15088 ⁵⁰

Fonte: Adaptado de Costa e Olivi (2008).

Na Tabela 4 são listados estudos de toxicidade realizados em LAS reportados na literatura.

Tabela 4 – Estudos de avaliação de toxicidade em LAS.

Estudo	Organismo teste	Autor
Municipal landfill leachate induces cytogenetic damage in root tips of <i>Hordeum vulgare</i>	<i>Hordeum Vulgare</i>	Nan Sang et al., (2005)
Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant	<i>Rasbora sumatrana</i> , <i>Macrobrachium lanchesteri</i> , <i>Lycopersicon esculentum</i>	Budi et al., (2015)
Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil	<i>Daphnia magna</i>	Maia et al., (2015)
Bioassays and Zahn-Wellens test assessment on landfill leachate treated by photo-Fenton process	<i>Lactuca sativa</i>	Welter et al., (2018)

Fonte: Elaborado pela autora.

3.5.1 Genotoxicidade (*Allium cepa*)

A toxicologia genética é um campo multidisciplinar de pesquisa envolvido na detecção de compostos capazes de causar danos ao DNA e/ou proteção ao DNA, com o objetivo de compreender potenciais consequências biológicas e mecanismos moleculares do material genético (UHL et al., 2003). O termo genotoxicidade descreve a capacidade dos compostos em afetar a estrutura do DNA, ou o aparelho celular e topoisomerasas (BARBEZAN A. B., 2017). Desta forma, é possível compreender que agentes genotóxicos interagem quimicamente com o material genético, formando adutos, alteração oxidativa ou mesmo quebras na molécula de DNA (BERNARDES, 2016).

A inibição de ocorrência de mitose e alterações como anomalias cromossômicas (*stickiness*, micronúcleos, pontes cromossômicas, entre outras), são indicadores de genotoxicidade (SCHMITZ, 2018; RAINHO et al., 2010).

Historicamente, as plantas têm sido usadas como um organismo indicador para estudar a mutagênese em eucariotos superiores (KUMARI et al., 2010; GHODAKE et al., 2010). Neste contexto, é possível encontrar na literatura variados estudos utilizando a *Allium cepa* como um organismo teste desse tipo de toxicidade, conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5 – Estudos que avaliaram genotoxicidade de compostos, utilizando o organismo teste *Allium cepa*

Estudo	Autores
Genotoxicity and by products assessment in degradation and mineralization of Ciprofloxacin by UV/H ₂ O ₂ process	Borba et al., (2018)
Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption	Klauck et al., (2017)
Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of <i>Allium cepa</i>	Kumari et al., (2011)
Uso do sistema teste de <i>Allium cepa</i> como bioindicador de genotoxicidade de infusões de plantas medicinais	Bagattini et al., (2007)

Fonte: Elaborado pela autora.

3.5.2 Fitotoxicidade (*Lactuca sativa*)

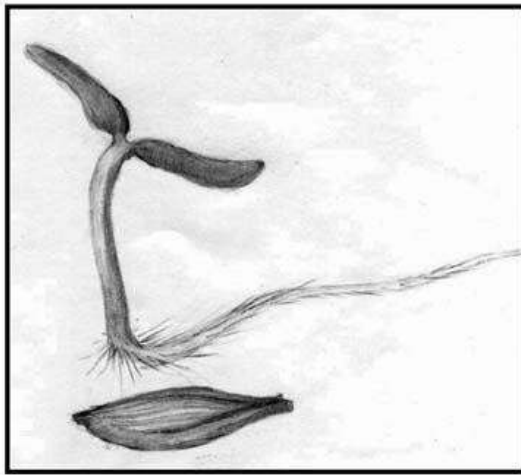
A realização de pesquisas na área da investigação toxicológica de efluentes é uma tendência crescente, inclusive após o tratamento, a fim de se obter uma análise do enquadramento nos critérios estabelecidos por lei para o descarte, em conjunto com a avaliação da eficiência do processo.

De acordo com Sobrero e Ronco (2004) a toxicidade avaliada em um teste biológico é o resultado da interação entre a substância e o sistema biológico do organismo teste. Existe uma gama de organismos testes utilizados nas avaliações de toxicidade. Para Costa (2010) a escolha do organismo-teste tem influência principal na complexidade e relevância e sucesso na interpretação de um teste de toxicidade. Ainda, é reportada por Costa (2010), uma ampla variedade de espécies representantes de diferentes níveis tróficos vem sendo utilizada. No Brasil, os organismos teste usualmente empregados são bactérias, algas, microcrustáceos, minhocas e peixes. A padronização dos testes de toxicidade no Brasil é determinada por

normas técnicas, conforme descrito na Tabela 3 (COSTA E OLIVI, 2008).

O bioensaio de toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) é um teste estático de toxicidade aguda no qual os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou misturas complexas podem ser avaliados no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento. A avaliação do desenvolvimento da radícula e hipocótilo são indicadores representativos para determinar a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta (SOBRERO E RONCO, 2004).

Figura 1 – Representação da morfologia da planta *Lactuca sativa* (alface)



Fonte: Sobrero e Ronco, (2004).

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA DO EFLUENTE

A amostra de LAS foi coletada em uma Unidade de Valorização de Resíduos (UVS) localizada no município de Giruá na região Noroeste estado do Rio Grande do Sul, sendo que esta unidade recebe os resíduos sólidos urbanos de diversos municípios da região. Há no local, uma coleta deste efluente através de drenos e o mesmo é disposto posteriormente em lagoas, onde ocorreram as amostragens do efluente.

4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

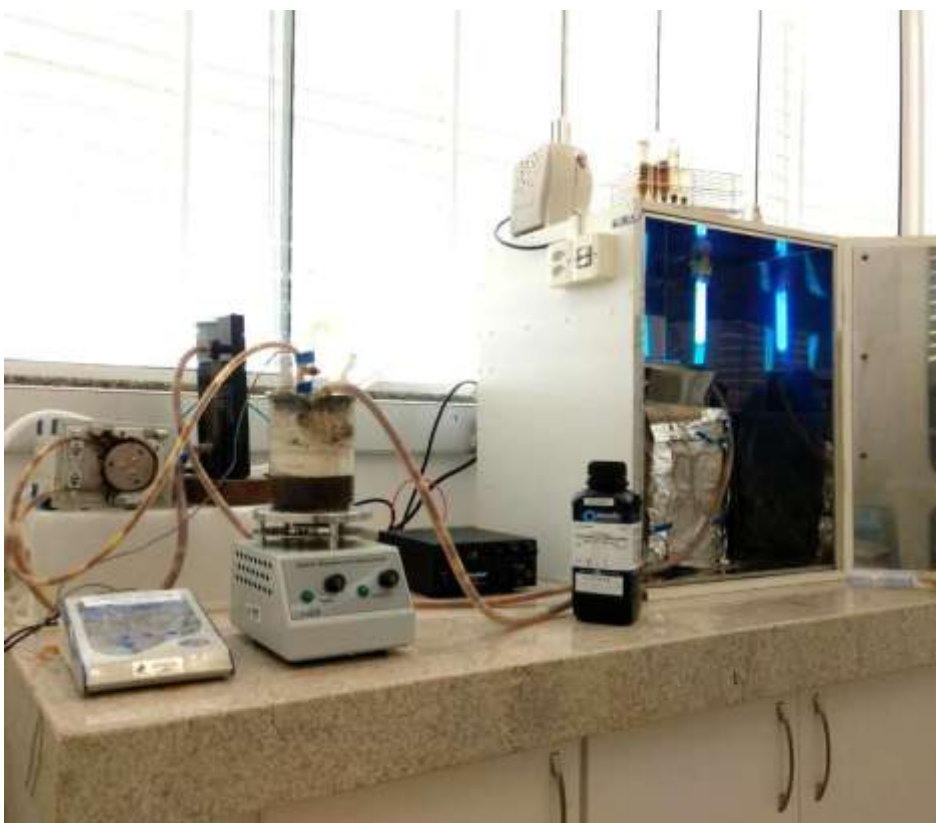
A determinação de H_2O_2 em solução for realizada por espectrofotometria, baseada no método de metavanadato de amônio, descrito por Nogueira et al. (2005). Este método é baseado na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o H_2O_2 reage com o metavanadato de amônio. A absorbância do cátion é detectada por espectrofotometria no comprimento de onda de 450 nm (Shimadzu, modelo UV-1610PC), e através de uma curva de calibração são obtidas as concentrações de H_2O_2 . A presença de compostos aromáticos, associada com absorbância de radiação em 254 nm (DIA et al., 2016) foi determinada por espectrofotometria. A cor foi determinada pelo método Platina-Cobalto ($mg\ Pt-Co\ L^{-1}$) através de uma curva de calibração, por espectrofotometria em 455 nm. O pH do efluente foi monitorado por um pHmetro de bancada (MS-Tecnoyon, mPA-210).

4.3 REATOR FOTO-ELETRO-FENTON

Um reator em escala de bancada foi construído para realizar o processo de Fenton assistido por foto e eletro degradação. O reservatório do reator foi composto por um béquer de borossilicato de 1000 mL, um pHmetro (MS-Tecnoyon, mPA-210) e um agitador magnético (Cienlab, CE-1540 / QA-18) para homogeneização do efluente. Uma célula eletrolítica foi construída para o processo de eletro-oxidação utilizando placas acrílicas externamente e eletrodos de ferro doce com um espaçamento de 0,7 cm entre o cátodo e o ânodo. A célula foi posicionada na direção vertical e seus eletrodos foram conectados a uma fonte de corrente elétrica (BK Precision - 1685B) com controle de intensidade. Um cilindro de oxigênio foi utilizado para a injeção de O_2 no sistema de mangueiras que antecedeu a célula eletrolítica, como objetivo de maximizar a eletrogeração de H_2O_2 . Uma câmara de madeira revestida

internamente com aço inoxidável (50,4 cm x 62,0 cm x 43,0 cm) e um coletor parabólico para aumentar a incidência de radiação foram utilizados para o processo foto-Fenton. A radiação UVC foi fornecida por duas lâmpadas UV-C (13 W, Philips TUV PL-S), que emitem radiação com pico de intensidade máxima em comprimento de onda 254 nm, onde se encontram os compostos aromáticos, e uma potência de radiação de $0,3 \text{ W m}^{-2}$, determinada por um radiômetro de banda larga (Apogeu, UM-200). O reator FEF é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Reator FEF



Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental através do reator FEF se deu a partir da circulação do efluente em um circuito fechado, utilizando uma bomba peristáltica (MS-Tecnopon, LDP-201-3) com vazão controlada de $0,6 \text{ L min}^{-1}$. Através de um sistema de mangueiras o efluente foi conduzido do reservatório para a célula eletrolítica, em fluxo ascendente para formação de uma coluna na célula, possibilitando a passagem de corrente elétrica. A intensidade de corrente aplicada na célula foi de 0,9 A. Na sequência o LAS passou pela câmara de radiação UVC através de um cilindro de vidro posicionado sobre um coletor parabólico, e então retornou para o reservatório, completando o ciclo.

Inicialmente o pH do LAS foi ajustado para uma faixa entre 4-5, que foi monitorada e mantida durante o processo com o uso de H₂SO₄ (Vetec, 1.5 M). Na sequência foi adicionada uma concentração inicial de H₂O₂ (ALPHATEC, 35%) de 300 mg L⁻¹ conforme a melhor condição obtida em planejamento experimental feito anteriormente por um trabalho vinculado a dissertação do co-orientador deste trabalho. Sendo os tempos de processo 7,5; 15; 22,5; 30; 37,5; 45; e 52,5 min foram coletadas alíquotas para monitoramento da concentração de H₂O₂ em solução e imediatamente realizadas reposições quando necessário para manter a concentração pré-estabelecida. A eficiência do processo foi monitorada através determinações de cor e absorvância no LAS bruto, em alíquotas retiradas nos tempos de tratamento 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min. Para os ensaios de genotoxicidade e fitotoxicidade foram coletadas alíquotas do efluente bruto e tratado nos tempos de processo 15, 30 e 60 min.

Os parâmetros operacionais do reator, vazão, intensidade de corrente e concentração de H₂O₂ em solução, foram obtidos de um trabalho de otimização do sistema previamente realizado através de uma metodologia de superfície de resposta (dados não mostrados). O pH da solução foi corrigido para valores próximos ao descritos na literatura como melhores condições para o processo FEF.

4.5 ENSAIOS BIOLÓGICOS

Os ensaios biológicos consistiram nos testes de genotoxicidade e fitotoxicidade aguda, os mesmos foram realizados no Laboratório de Genética e Laboratório de Efluentes, respectivamente, da Universidade Federal da Fronteira Sul-UFFS *Campus* Cerro Largo/RS.

4.5.1 Genotoxicidade

Os testes de genotoxicidade seguiram uma metodologia adaptada do procedimento descrito pelo Protocolo de Feulgen (1924). Em comparação com as demais técnicas de coloração de DNA, nesta técnica os cromossomos aparecem visualmente mais delimitados, o que ajuda na identificação de constrições primárias e secundárias, oferecendo bons resultados e dispensando a retirada da lamínula (GUERRA M., SOUZA M J, 2002).

Para os testes de genotoxicidade, utilizou-se do organismo teste *Allium cepa*, sendo que foram confeccionadas lâminas das raízes da mesma. Inicialmente foi feita a limpeza das cebolas, retirando excesso de casca e raízes velhas com auxílio de um bisturi. Após, se alocou o organismo com os meristemas submersos em água destilada para crescimento das raízes por 72 horas com troca de água a cada 24 horas. Esta etapa pode ser visualizada na Figura 3. Após o crescimento, as raízes foram dispostas submersas nas amostras de LAS por período de

72 a 96 horas. Ao final do período de exposição, as raízes foram removidas e expostas ao Carnoy (três partes de álcool etílico P.A. para uma de ácido acético glacial) para fixação, por 24 horas e mantidas em refrigeração. Após as 24 horas de fixação as raízes passaram por uma lavagem tripla em água destilada e submetidas à hidrólise em HCl 1N a 60 °C por 15 minutos visando manter sua integridade. Para interromper a hidrólise foi realizada uma nova tríplice lavagem das raízes com água destilada. Em seguida as raízes são alocadas em recipientes de vidro com o reativo de Schiff (Fucsina básica (1 g) + Metabissulfito de sódio ou potássio (2 g) + água destilada (200 mL) + HCl 1N (20 mL) + Carvão ativado (0,2 g)), mantendo o organismo teste no escuro por aproximadamente 60 min, em temperatura ambiente. Após, as raízes foram lavadas em água sulfurada (1 mL de HCl 1N + 1 mL de Na₂S₂O₅ (Metabissulfito de sódio) a 10% + 18 ml de água destilada). Seguiu-se pelo isolamento das porções dos meristemas das raízes, com ajuda de um microscópio, as regiões mais intensamente coradas, desprezando a coifa e o restante da raiz. Na sequência foi realizado o de esmagamento dos meristemas com Orceína Acética (Ácido acético PA (55 mL) + água destilada (45 mL) + Orceína (2 g)) nas lâminas.

A análise da genotoxicidade se deu através da obtenção do Índice Mitótico (IM), que avalia a qualidade da divisão celular do organismo teste. A Equação 12 apresenta a forma de cálculo o IM, em que Ncdiv representa o número de células divididas e NCT número de células totais.

$$IM = 100 \left(\frac{N_{cdiv}}{N_{CT}} \right) \quad (12)$$

Figura 3 - Meristemas submersos em água destilada para crescimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.5.2 Fitotoxicidade

Os experimentos deste ensaio seguiram a metodologia descrita por Sobrero A. e Ronco C. (2004). Utilizou-se como organismo teste para essa avaliação, sementes de *Lactuca sativa* (Isla Sementes), não tratadas com defensivos agrícolas, com percentual de germinação de 98%.

As sementes de *Lactuca sativa* foram expostas ao efluente bruto e tratado em diferentes diluições. As amostras foram diluídas em 1, 3, 10, 30% com o uso de água destilada (MilliQ®) e uma bruta para cada teste, sendo esses testes aplicados em triplicata, contando com um controle em água destilada. De acordo com Sobrero e Ronco, (2008) para amostras ambientais, o uso de um fator de diluição de 0,3 ou 0,5 é recomendado para a preparação da série de diferentes concentrações, desta forma o uso de um fator de 0,3 permite avaliar a toxicidade considerando o intervalo entre 100 e 1% da amostra fazendo cinco diluições (30, 10, 3 e 1%).

Para a exposição do organismo teste ao efluente foram utilizadas placas de Petri, e papel filtro. Foram alocadas 20 sementes sobre o papel filtro nas placas de Petri de forma equidistante, saturadas com 4 mL das diluições (Figura 4). Este ensaio, que é classificado como teste de toxicidade aguda, teve duração de 120 h, sem exposição a luz e em temperatura controlada de 22 °C.

Figura 4 – Ensaio de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*



Fonte: Elaborado pela autora.

Após o tempo de exposição foram mensurados os comprimentos de radículas e hipocótilos com o auxílio de um paquímetro digital. Foram realizados os registros de média de sementes germinadas nas amostras (Ngerm), número total de sementes (Nseme), número

de sementes no controle (Ncont), média do comprimento da raiz nas sementes germinadas (CRgerm), média do comprimento da raiz no controle. (CRcont), média de crescimento dos hipocótilos na amostra (MCRdA), média de crescimento dos hipocótilos no controle negativo (MCRdC), média de crescimento das raízes na amostra (MCRzA) e média de crescimento das raízes no controle negativo (MCRzC). A partir destes registros, estimaram-se o índice de germinação (IG), a germinação absoluta (GA) e os percentuais de inibição de crescimento relativo às raízes (% ICRRz) e dos hipocótilos (% ICRRh), conforme as Equações 13, 14, 15 e 16.

$$GA = \frac{N_{germ}}{N_{seme}} \quad (13)$$

$$IG = \frac{N_{germ}}{N_{cont}} \times \frac{CR_{germ}}{CR_{cont}} \quad (14)$$

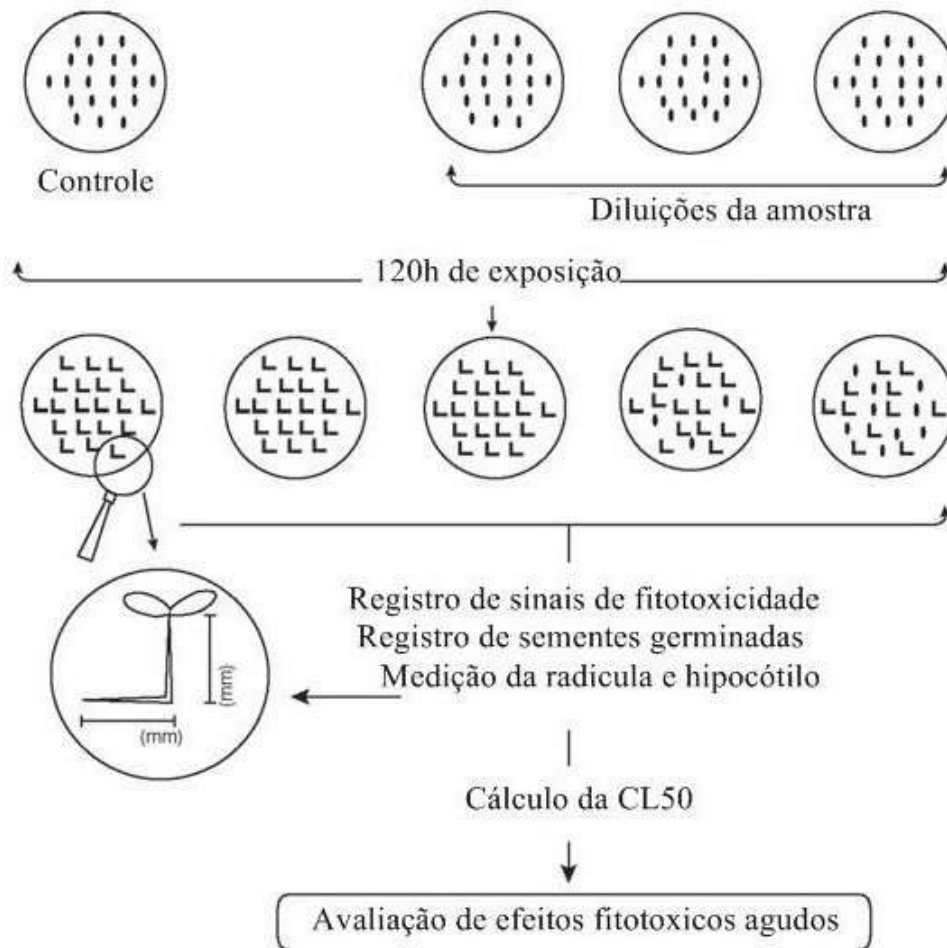
$$\%ICRRz = \frac{MCRzC - MCRzA}{MCRzC} \quad (15)$$

$$\%ICRRh = \frac{MCRdC - MCRdA}{MCRdC} \quad (16)$$

Outro parâmetro importante na avaliação da toxicidade é a concentração letal para a 50% dos organismos (CL₅₀), que indica a concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade), em determinado período de exposição, nas condições de ensaio (BRASIL, 2011).

Para obtenção dos resultados CL₅₀ utilizou-se o software Trimmed Spearman-Kärber Method®, versão 1.5 (Hamilton et al., 1977). Na Figura 5 é possível verificar uma esquemática geral do teste de fitotoxicidade aguda, utilizando o organismo teste *Lactuca sativa*.

Figura 5 – Esquemática do bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa*



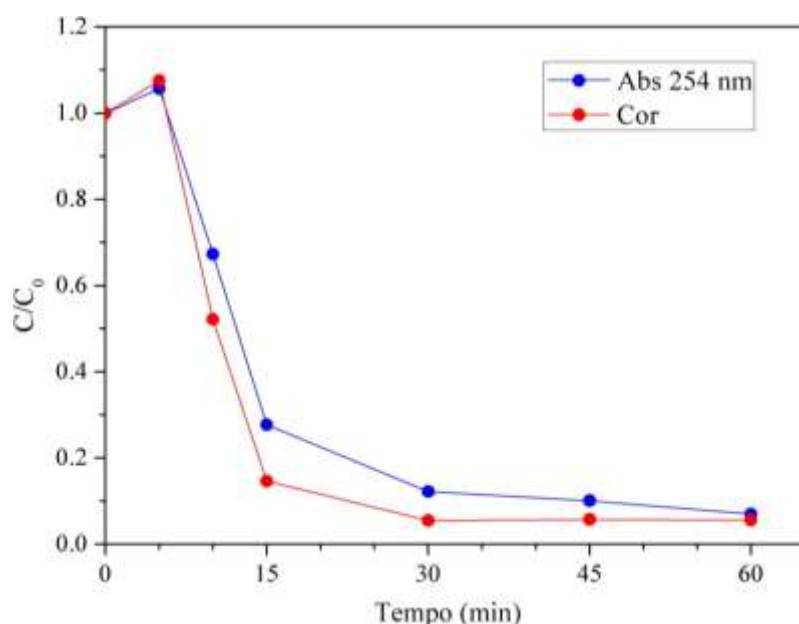
Fonte: Adaptado de Sobrero e Ronco (2004)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE ABSORBÂNCIA EM 254 nm E COR

Foram aplicadas ao reator, as melhores condições de tratamento encontradas através de testes preliminares, sendo estes testes realizados em batelada. As melhores condições encontradas foram: concentração de H_2O_2 de 300 mg L^{-1} , vazão de $0,6 \text{ L min}^{-1}$ e intensidade de corrente de $0,9 \text{ A}$, e na Figura 6 é possível observar o comportamento da cor e da absorvância nos 254 nm, parâmetros esses que indicam sólidos dissolvidos no meio, e compostos aromáticos e recalcitrantes presentes no meio.

Figura 6 – Gráfico do comportamento da cor e absorvância 254 durante a cinética



Fonte: Elaborado pela autora

É possível observar através da leitura da Figura 6, que o processo obteve um aumento nos parâmetros no início da cinética, isto vem sendo reportado por autores com trabalhos semelhantes, uma vez que durante o início da cinética ocorrem reações em que há oxidação de compostos orgânicos complexos, sugerindo liberação de subprodutos (SEIBERT et al., 2019). Após esse aumento, os parâmetros de cor e absorvância 254 nm decrescem no decorrer da cinética, e em 60 minutos tem-se o melhor tempo de cinética para ambos os parâmetros. Compreendendo que, atualmente a sociedade acadêmica tem buscado analisar, não somente parâmetros como cor e compostos presentes no meio (PAULI, 2018; SCHMITZ, 2018), houve a necessidade de se testar os demais parâmetros, tais como a genotoxicidade e a fitotoxicidade agudas, para então compreender se os resultados de ambos corroboram com as melhores condições encontradas para a cinética nesse processo, para este tipo de efluente.

5.2 AVALIAÇÃO DA GENOTOXICIDADE

A avaliação da genotoxicidade foi obtida através dos ensaios experimentais com o organismo teste *Allium cepa*, em que foi calculado o índice o IM. O Índice Mitótico consistiu na contagem de 3000 células do organismo, analisando a ocorrência de divisões das células e possíveis anomalias nas mesmas.

5.2.1 Índice Mitótico

Através da obtenção do número de células em mitose (NC_{div}) pelo número total de células contadas (NTC) foi possível estabelecer o IM, calculado pela Equação 12. Os resultados foram validados em T-test com nível de confiança de 95% e estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6 – IM do efluente em diferentes tempos de cinética

Tratamento	Índice Mitótico (%)
Controle	13,26
Bruto	-
15 min	5,36
30 min	3,70
60 min	2,63

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Oliveira et al., (2011) poluentes ambientais podem estar relacionados a problemas de genotoxicidade e mutagenicidade, o que pode ser observado nos testes realizados no lixiviado de aterro sanitário, uma vez que o teste realizado no efluente bruto não demonstrou nenhuma divisão celular.

Sendo que a melhor condição do efluente tratado para este indicador é observada em 15 minutos de tratamento, com um IM de 5,36. A queda deste índice com o aumento do tempo de cinética pode indicar a sensibilidade do organismo teste à formação de subprodutos durante a degradação ou mineralização de alguns poluentes, como os compostos aromáticos e recalcitrantes, comportamento que vem sendo constatado em processos oxidativos por diversos autores (SEIBERT, 2019; MANENTI, 2015). Sendo assim, indica-se que uma prolongação do tratamento pode não ser justificável.

5.2.2 Anormalidades nucleares

Embora haja uma melhora no IM em determinados tempos de tratamento do efluente, é necessário estar atento à maneira em que as células estão se dividindo. Diversos autores (KUMARI et al., 2010; RODRIGUES et al., 2010; MA et al., 1995) tem reportado em seus trabalhos que a genotoxicidade se expressa, não somente na não ocorrência de divisão celular, como também através das anormalidades durante o processo da divisão celular.

A ocorrência de anormalidades está expressa na Tabela 7 e as mesmas podem ser visualizadas na Figura 6.

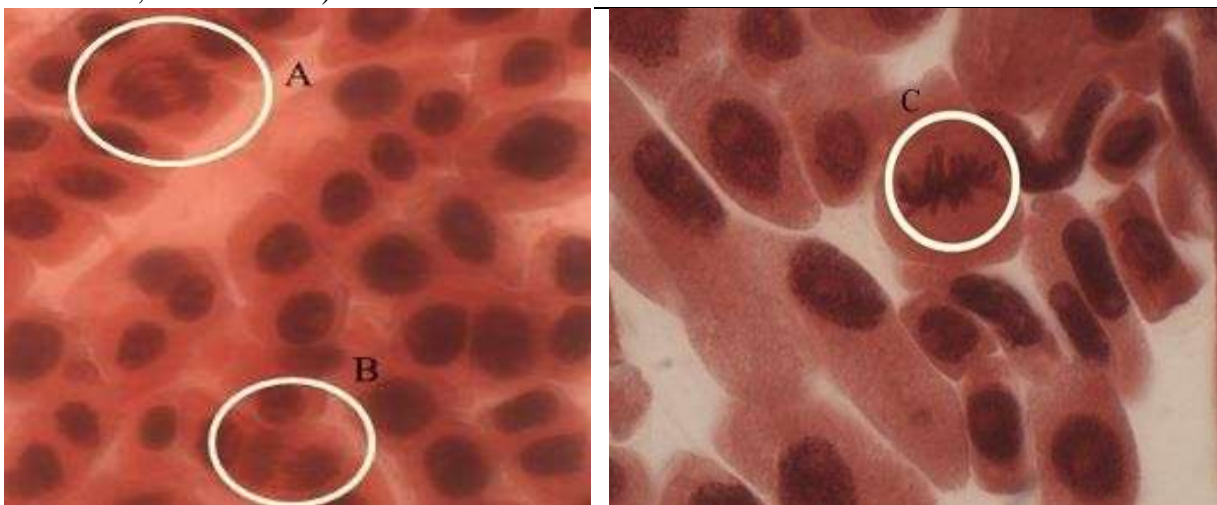
Tabela 7 – Percentual do número de anormalidades pelo número de divisões celulares

Tratamento	(%) de anormalidades pelo número de divisões celulares
Controle	7
Bruto	-
15 min	36
30 min	39
60 min	34

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados expressos na Tabela 7 demonstram o percentual de anormalidades pelo número de divisões celulares. É possível identificar que, para o teste com o efluente bruto, por não haver ocorrência de divisão celular, conseqüentemente não houve anomalias, este dado, no entanto não é positivo, uma vez que a não ocorrência de divisão celular indica que o efluente é um agente genotóxico. De modo geral houve anomalias durante todo o processo de tratamento, não havendo diferenças significativas de um tempo de cinética para outro. Na Figura 6 é possível identificar a ocorrência de algumas anomalias cromossomais sendo estas reconhecidas como pontes anafásicas (A-B) e *stickiness* (C).

Figura 6 – Anormalidades ocorridas na divisão celular da *Allium cepa* (A-B: pontes anafásicas; C: Stickiness)



Fonte: Elaborado pela autora.

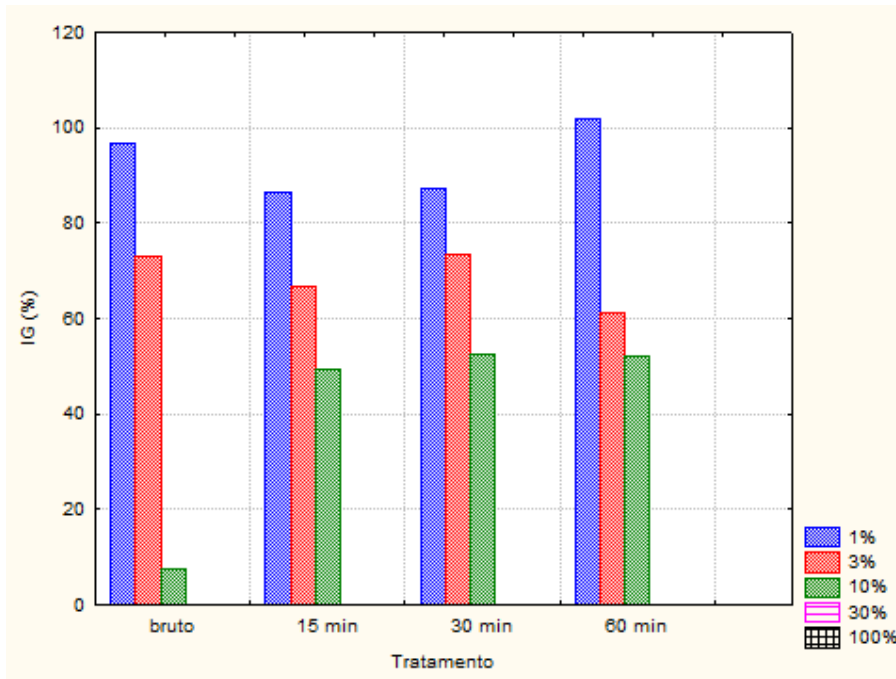
5.3 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE

A avaliação da fitotoxicidade foi obtida através dos ensaios com o organismo teste *Lactuca Sativa*, em que, a partir dos testes experimentais obteve-se o Índice de Germinação (IG), Germinação Absoluta (GA), e os percentuais de inibição de crescimento relativo às raízes (% ICRRz) e aos hipocótilos (% ICRRh) através das medidas de radículas e hipocótilos do organismo. A Concentração Letal para 50% dos indivíduos (CL50) foi obtida através da contagem dos indivíduos germinados.

5.3.1 Índice de Germinação

O IG é um indicador representativo direto da letalidade que substâncias tóxicas podem vir a causar em uma determinada planta (SOBRERO A. E RONCO C., 2004). A partir dos dados expressos na Figura 7, pode ser observada a tendência de diminuição do IG ao passo que as parcelas de efluente aumentam nas diluições. Em todos os ensaios a concentração de 100% do efluente não obteve valor de germinação, uma vez que houve a letalidade de todos os organismos. O aumento do IG pode ser observado durante o andamento do processo nas concentrações de 1, 3 e 10%, e este comportamento está relacionado com uma melhora da qualidade do efluente, conforme os parâmetros cor e absorvância em 254 nm.

Figura 7 – Índice de germinação nos diferentes tempos de tratamento do LAS

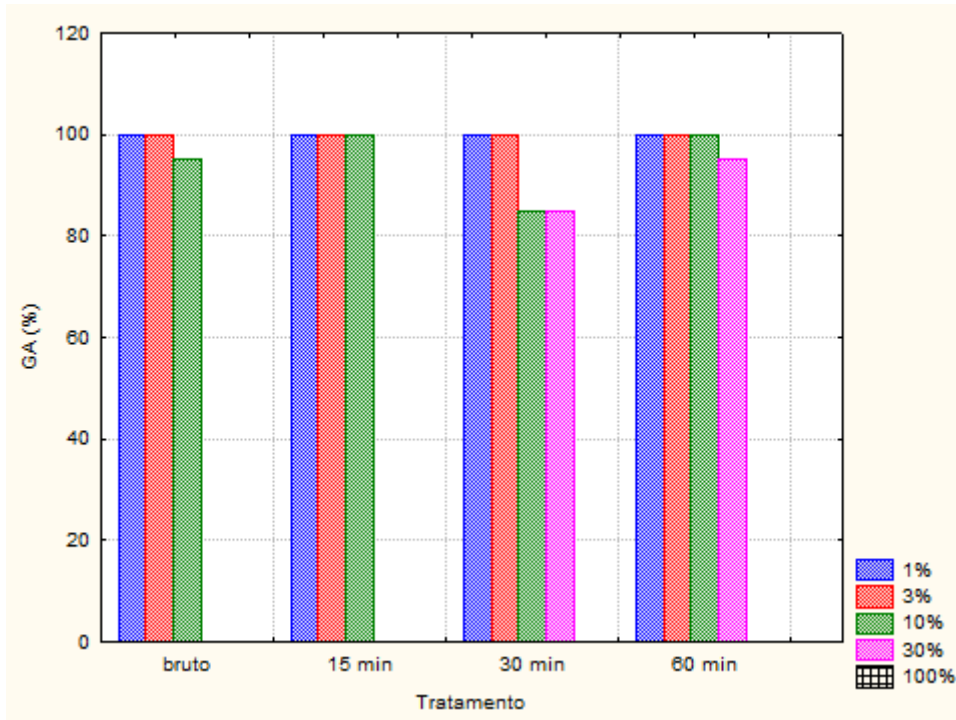


Fonte: Elaborado pela autora.

5.3.2 Germinação Absoluta

A GA é um parâmetro que leva em consideração o número de sementes germinadas em relação ao número de sementes totais no ensaio. Desta forma este parâmetro não relata efeitos tóxicos no crescimento e na fisiologia da planta, diferentemente dos índices de inibição de crescimento. Esse parâmetro, no entanto, está relacionado à letalidade efetiva da planta. Conforme pode ser analisado na Figura 8, houve ocorrência de GA para todas as concentrações exceto para as concentrações de 100%, o que vem sendo reportado por outros autores que aplicaram os mesmos testes em LAS (PAULI A., 2018; ZAMORA & GARCIA 2013). No ensaio com amostra tratada em 60 minutos onde ocorreram os maiores valores para o GA, sugerindo uma redução dos compostos tóxicos presentes no efluente.

Figura 8 – Germinação absoluta para os diferentes tempos de tratamento do LAS



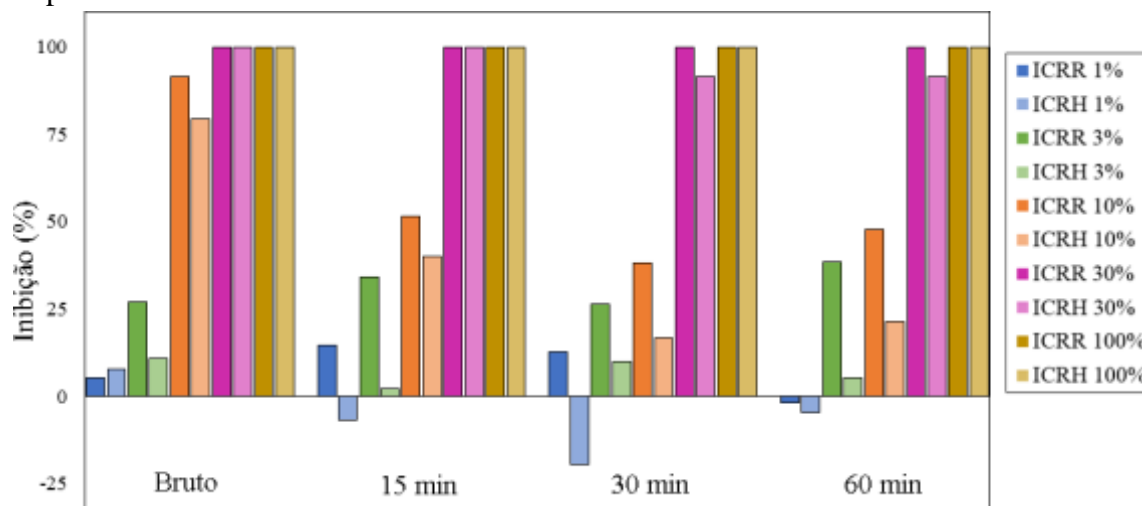
Fonte: Elaborado pela autora.

5.3.3 Percentual de inibição de crescimento relativo às raízes e ao hipocótilo

A análise das inibições de crescimento permite que se possam ponderar efeitos tóxicos de compostos solúveis presentes em níveis de concentração tão baixos que não são suficientes para inibir a germinação, mas que podem atrasar ou inibir o crescimento da planta (SOBRERO & RONCO, 2004).

A partir dos gráficos de inibição de crescimento de raízes e hipocótilos (Figura 9) é possível observar que, para todas as sementes submetidas à concentração de 100% do LAS, independente do tempo de cinética, a inibição foi de 100%, ou seja, o crescimento das raízes e hipocótilos foi nulo. No que se diz respeito ao ICRR, nas concentrações de 30% de LAS também houve inibição de 100%. Avaliando os tempos de cinética, as menores inibições ocorreram a partir dos 30 minutos de cinética.

Figura 9 – Comparativo da inibição de crescimento da raiz e do hipocótilo em diferentes tempos de tratamento do LAS



Fonte: Elaborado pela autora.

É possível identificar, comparando as inibições de crescimento, que a inibição de crescimento relativa à raiz é superior a inibição de crescimento relativo ao hipocótilo em todos os ensaios (Figura 9). Isso possui sentido fisiológico, uma vez que a raiz é o primeiro componente da planta a entrar em contato com os poluentes, tornando-se uma espécie de filtro dos mesmos, e segundo Sobrero e Ronco (2004) possui uma maior sensibilidade aos componentes tóxicos do efluente. Observa-se ainda que as amostras de LAS tratado causaram inibições menores em relação à amostra de LAS bruto para as diluições menores que 30%, sugerindo uma possível redução dos efeitos tóxicos pelo processo de tratamento.

5.3.4 Concentração Letal (CL_{50})

A CL_{50} é um parâmetro de toxicidade de suma importância, sendo que o mesmo consta em legislação ambiental vigente, na Resolução Conama 430 de 2011. Este parâmetro expressa os resultados de maneira inversamente proporcional a toxicidade, uma vez que quanto maior a concentração letal, menor a toxicidade. Geralmente os valores de concentrações efetivas e letais são expressos em relação a 50% dos organismos porque estas respostas são mais reprodutíveis, podem ser estimadas com maior grau de confiabilidade e são mais significativas para serem extrapoladas para uma população (COSTA et al., 2008). Os

dados expressos na Tabela 8 foram obtidos através dos testes experimentais com o organismo teste *Lactuca sativa*.

Tabela 8 – CL₅₀ para os diferentes tempos de tratamento

Efluente	CL₅₀ (%)	Intervalo de confiança
Bruto	16,35	(14,62-18,29)
15 min	20,59	(17,13-24,74)
30 min	23,10	(18,48-28,87)
60 min	17,32	(N/A)

Fonte: Elaborada pela autora

O tempo ótimo encontrado para o processo, em relação a CL₅₀ é entre os 15 e 30 minutos de cinética, onde este parâmetro sugere a finalização do tratamento. Em 60 minutos o efluente apresenta toxicidade semelhante ao efluente bruto, indicando a possibilidade de formação de subprodutos tão tóxicos ou mais tóxicos que os compostos presentes no LAS não tratado.

6 CONCLUSÃO

Com desenvolvimento deste trabalho foi possível observar que o POA FEF se apresenta como uma alternativa interessantes para degradação e mineralização da carga poluente presente em LAS, verificado através da remoção da compostos aromáticos (absorbância em 254 nm) e sólidos dissolvidos (cor). Com o processo aplicado foram obtidas remoções de 93% de absorbância em 254 nm e 94% de cor em 60 min de tratamento.

Em contraste com os parâmetros absorbância em 254 nm e cor, os índices de toxicidade não caíram na mesma proporção após o tratamento pelo processo FEF. O IM calculado nos testes de genotoxicidade utilizando *Allium cepa*, atingiu o maior valor (5,36%) no tempo de tratamento 15 minutos, sugerindo que esta seja a melhor condição experimental. Nos ensaios de fitotoxicidade com o bioindicador *Lactuca sativa* foram observadas redução dos efeitos tóxicos ao organismo teste das amostras em todos os tempos de tratamento, em relação ao LAS não tratado. Foi observado um pequeno aumento nos índices de germinação e a diminuição da das taxas de inibição de crescimento de raízes e hipocótilos nos organismos submetidos às amostras tratadas, além de um aumento moderado concentrações letais, em relação ao efluente bruto, sugerindo uma degradação parcial dos compostos tóxicos durante o processo. A persistência de efeitos tóxicos nas amostras tratadas pode estar relacionada à não degradação de uma parcela recalcitrante de compostos presentes no LAS, bem como à formação de subprodutos da degradação de outros compostos.

Neste contexto, conclui-se que o processo FEF possui potencial de remoção de poluentes presentes LAS e algumas limitações na remoção de toxicidade. Desta forma, é possível sugerir como perspectiva de estudos futuros da avaliação da eficiência do processo, realizar uma identificação dos contaminantes responsáveis pela toxicidade observada, além de testes com outros bioindicadores, de diferentes níveis tróficos. Um estudo mais detalhado poderia fornecer mais informações sobre o tempo ideal de processo, bem como servir de suporte para a avaliação da possibilidade de integração de outros processos de tratamento, visando minimizar os impactos ambientais do descarte de LAS no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 8419, 1992
- ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2017
- ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109–114, 15 abr. 2009.
- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 21st ed., **American Public Health Association**, Washington DC, 2005.
- BAIJU, A. et al. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 328–337, 15 mar. 2018.
- BAGATINI M D.; SILVA A. C. F.; TEDESCO S. B.; Uso do sistema teste de Allium cepa como bioindicador de genotoxicidade de infusões de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 2007.
- BARBEZAN A. B. **Estudos in vitro da genotoxicidade e citotoxicidade em células hepáticas da formação de 2-ALCICICLOBUTANONAS resultantes da irradiação de alimentos que contenham gordura**. Tese de Doutorado (Ciências de tecnologia nuclear), IPEN-USP, São Paulo, 2017.
- BERNARDES M. F. F. **Avaliação da citotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade dos herbicidas tebutiuram e trifluralina e de seus efeitos na expressão de genes de resposta ao estresse celular**. Tese de Doutorado (Ciências Farmacêuticas), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto-USP, SP - 2016.
- BORBA F. H. et al., Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. 653-61. **Environmental Technology**, 2013.
- BOUAFIA-CHERGUI, S. et al. Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ and $[H_2O_2]/[substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 45, n. 5, p. 622–629, 31 mar. 2010.
- BRASIL. **Lei Federal nº 12.305**, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 de agosto de 2010.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430**, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Mecanismo de desenvolvimento limpo Aplicado a resíduos sólidos - Redução de emissões na disposição final** - 2007.

BRILLAS, E. et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 1, p. 31–42, 6 mar. 1998.

BRILLAS, E.; SIRÉS, 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, 9 dez. 2009.

BUENO, F. et al. Degradation of ciprofloxacin by the Electrochemical Peroxidation process using stainless steel electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2855–2864, 1 abr. 2018.

BUDI et. al., Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant - **Waste Management**. 2015.

CHRISTENSEN, T. HØJLUND KJELDSSEN, PETER. Landfill Emissions and Environmental Impact: An Introduction. **Environmental Sanitary Engineering** Centre. p. 3- 12. 1995.

COSTA et al., Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. 2017. **Waste Management**, 2018.

COSTA C R.; OLIVI P. Toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 7, 1820-1830, 2008.

DAVARNEJAD, R.; MOHAMMADI, M.; ISMAIL, A. F. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 18–25, 1 set. 2014.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 1 dez. 2006.

O. DIA, P. DROGUI, G. BUELNA, R. DUBÉ, B.S. IHSEN, Electrocoagulation of biofiltered landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials, **Chemosphere**. 168 (2017) 1136–1141. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.092.

DÍEZ, A. M. et al. Optimization of two-chamber photo electro Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Air Pollution Control and Waste Management**, v. 101, n. Supplement C, p. 72–79, 1 maio 2016.

FENTON, H. J. H. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 65, n. 0, p. 899–910, 1894

FERNANDES, A. et al. Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 82–87, 15 jan. 2012.

FEULGEN PROTOCOL. HISTOCHEMISTRY: Feulgen Technique for DNA, Disponível em <https://www.um.edu.mt/_____data/assets/pdf_file/0006/43782/B1010Prac3_-_Fuelgen.pdf> acesso em 02/05/2019.

FILHO J., **Lixiviado de aterro sanitário: alternativas de tratamento para o cenário brasileiro**. 246 f. Tese de Doutorado (Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente), UNICAMP, 2017.

FOLLER, P. C.; BOMBARD, R. T. Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 7, p. 613–627, jul. 1995.

GANIYU, S. O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Environmental Nanotechnology and Sustainability in Water Treatment in honor of Professor Chin-Pao Huang, Ph.D, Harvard University, Donald C. Philips, University of Delaware, USA*, v. 156, p. 891–914, 17 dez. 2015.

GARCÍA, O. et al. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Electro-oxidation and Electro-Fenton/BDD Processes Using a Pre-pilot Plant. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 224–234, 1 dez. 2013

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1–35, 1 jun. 2017.

GHODAKE D; SEO Y. D.; LEE D. S.; Hazardous phytotoxic nature of cobalt and zinc oxide nanoparticles assessed using *Allium cepa*. **Journal of Hazardous Materials Department of Environmental - Engineering**, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk- Dong, Buk-Gu, Daegu 702-701, Republic of Korea, 2010.

GUERRA M.; SOUZA M J. Como observar cromossomos: Um guia de técnicas em citogenética vegetal, animal e humana. Ribeirão Preto, SP : **Fundação de Pesquisas Científicas de Ribeirão Preto**, 2002.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. **Environmental Science Technology** 11 (7), (1977) 714-719;

HASSEMER M., **Oxidação fotoquímica - uv/h₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 175 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2006.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 15 maio 2009.

KANMANI S. & GANDHIMATHI R. Investigation of physicochemical characteristics and heavy metal distribution profile in groundwater system around the open dump site. Volume 3, 387–399. **Applied Water Science**, 2013.

KJELDSEN et. al., Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review 32:4, 297-336. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2002.

KLAUCK et al., Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. 2017. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

KUMARI M. et al., Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of *Allium cepa*. **Centre for Nano-Biotechnology, School of Bio-Sciences and Technology**, VIT University, Vellore 632014, India, 2011.

LABIADH, L. et al. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 34–41, 30 out. 2015.

Ma T. H., et al. **The improved Allium/Vicia root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants**. *Mutat Res* 334:185-195, 1995.

MACHADO et. al., Evaluation of the geotechnical properties of MSW in two Brazilian landfills. 2009. 2579–2591. **Waste Management**, 2010.

MAIA I. et al., **Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil**. *Artigo Técnico*, 2015.

MANENTI D. R., **Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-Fenton**. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, programa de pós graduação em Eng. Química, Toledo/PR, 2011.

MANENTI, D. R. et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203–212, 15 abr. 2015.

MATEJCZYK M. et al., Estimation of the environmental risk posed by landfills using chemical, microbiological and ecotoxicological testing of leachates. **Chemosphere**, 2011.

MOHAJERI, S. et al. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1, p. 749–758, 15 abr. 2010.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 1 mar. 2017.

NAN SANG et. al., Municipal landfill leachate induces cytogenetic damage in root tips of *Hordeum vulgare*. 24 May 2004. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, February 2005.

PALÁCIO, S.M. et al. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **Engvista**. v.14, n.2, p.127-134, 2012.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 9 dez. 2009.

RAINHO C. R. Ability of *Allium cepa* L. root tips and *Tradescantia pallida* var. *purpurea* in N-nitrosodiethylamine genotoxicity and mutagenicity evaluation. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 2010.

REISDORFER, G. **Avaliação do processo de lodos ativados operando um reator sequencial em batelada para tratamento de chorume em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento), UNIVATES, Lajeado, 2011.

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 F. P. et al., Genotoxic evaluation of an industrial effluent from an oil refinery using plant and animal bioassays. **Genetics and Molecular Biology**, 33, 1, 169- 175, 2010.

ROSALES, E. et al. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1, p. 62–67, 1 dez. 2009.

SCHMITZ A., **Avaliação da genotoxicidade e geração de subprodutos na degradação e mineralização de ciprofloxacina pelo processo uv-c/H₂O₂**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Tecnologias Sustentáveis) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de pós graduação em Meio Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, 2018.

SEIBERT, D. et al. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)- carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 1 out. 2017.

SEIBERT, D. **Estudo do processo foto-Fenton mediado por complexos de fe(iii) aplicado na degradação de lixiviado concentrado de aterro sanitário**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Tecnologias Sustentáveis) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de pós graduação em Meio Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, 2017.

SHENG, Yiping et al. Degradation of acid fuchsin by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 547-554, 2010.

SILVA, T. F. C. V. et al. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32–40, 1 dez. 2015.

SILVA A. C. **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPP, 2002.

SOBRERO, C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: Morales, G.C. Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones, IMTA, p.72-79., 2004.

SRUTHI et. al., Stabilized Landfill Leachate Treatment using Heterogeneous Fenton and Electro- Fenton Processes, 2018. **Chemosphere**, 2018.

TALAJ I A.; BIEDKA P.; BARTKOWSKA I. Treatment of landfill leachates with biological pretreatments and reverse osmosis. **Environmental Chemistry Letters**, 2019.

TCHOBANOGLIOUS, G.; KREITH, F. Handbook of Solid Waste Management. 2nd Edition, McGraw Hill Handbooks. New York, 2002.

UHL M; PLEWA M J; MAJER B J; KNASMULLER S. Basic principles of genetic toxicology with an emphasis on plant bioassays. In: Maluszynska J and Plewa M (eds) Bioassays in Plant Cells for Improvement of Ecosystem and human Health: A course manual. Katowice, Poland, pp 11-30, 2003.

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.

WELTER J., et al., Bioassays and Zahn-Wellens test assessment on landfill leachate treated by photo-Fenton process. 2017. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

ZHANG, H.; ZHANG, D.; ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1, p. 106–111, 31 jul. 2006.