

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO/RS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS**  
**SUSTENTÁVEIS (PPGATS)**

**NÍCOLI JUSTEN**

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO: ESTUDOS**  
**PRELIMINARES DA APLICAÇÃO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO E**  
**SISTEMAS INTEGRADOS**

**CERRO LARGO/RS**

**2024**

**NÍCOLI JUSTEN**

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO: ESTUDOS  
PRELIMINARES DA APLICAÇÃO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO E  
SISTEMAS INTEGRADOS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), campus Cerro Largo/RS, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Coorientador: Prof. Dr. Ildemar Mayer

**CERRO LARGO**

**2024**

**NÍCOLI JUSTEN**

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO: ESTUDOS  
PRELIMINARES DA APLICAÇÃO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO E  
SISTEMAS INTEGRADOS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), campus Cerro Largo/RS, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 29 de agosto de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fernando Henrique Borba -UFFS  
Orientador

---

Prof. Dr. Ildemar Mayer - UFFS  
Coorientador

---

Dr. Benhur de Godoi  
Avaliador

---

Dra. Márcia Regina Fagundes Klen  
Avaliadora

## Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Justen, Nicóli

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO: ESTUDOS PRELIMINARES DA APLICAÇÃO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO E SISTEMAS INTEGRADOS / Nicóli Justen.

-- 2024.

56 f.:il.

Orientador: Doutor Fernando Henrique Borba

Co-orientador: Doutor Ildemar Mayer

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo,RS, 2024.

1. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. 2. Contaminantes de Preocupação Emergente. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Mayer, Ildemar, 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).

Dedico essa dissertação à minha família,  
especialmente aos meus pais, por todo apoio,  
incentivo e suporte com meus estudos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar a saúde, força e sabedoria necessárias para enfrentar todos os desafios durante esta trajetória. Agradeço ainda, pelas oportunidades que tive e que me possibilitaram evoluir como ser humano e como profissional.

Gostaria de agradecer imensamente a minha família, em especial aos meus pais, Nelson e Sueli, ao meu irmão Alexsandro e cunhada Daniele, por todo apoio, incentivo e compreensão para que a realização dos meus sonhos fosse possível. Vocês foram fonte de estímulo e alegria, amo vocês.

Ao Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGAS) e a Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), por toda estrutura, suporte e pelo ensino gratuito e de excelência.

Ao professor Dr. Fernando Henrique Borba pela orientação, dedicação e pelas incontáveis oportunidades e ensinamentos transmitidos durante o andamento do mestrado. És um grande exemplo, não apenas como profissional, mas como ser humano.

Ao professor Dr. Ildemar Mayer pela coorientação e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do grupo de estudos, agradeço imensamente a todos pela ajuda sempre que necessário, inclusive na realização deste trabalho. Meu agradecimento especial a ao colega Jonas, por todo auxílio nos experimentos e análises realizadas, além da troca de conhecimento e parceria para que tudo ocorresse da melhor forma possível.

As minhas queridas amigas, em especial a Cristiane, Sandy e Thaila, por tornarem meus dias mais leves e divertidos, vocês são fundamentais em minha vida. Obrigada por me incentivarem, pela amizade, parceria e apoio durante esta trajetória.

Por fim, a CAPES e demais agências de fomento pelo recurso financeiro fornecido.

## RESUMO

Devido a necessidade de estratégias de processos e sistemas integrados de tratamento de lixiviado de aterro sanitário (LAS), foram avaliados preliminarmente nesta pesquisa, a possibilidade de aplicar um pré-tratamento com o processo de eletrocoagulação ( $EC_{Fe}$ ), seguido de um pós-tratamento baseado em eletro-oxidação, com arranjos (anodo/catodo) testados de  $EC \rightarrow BDD/Aço$  e  $EC \rightarrow BDD/Al$ . Com objetivo de monitorar a eficiência do processo  $EC$  e sistemas integrados foram investigados a remoção/degradação dos parâmetros físico-químicos da Abs. 254 nm, carbono orgânico total (COT) e turbidez. Dentro da melhor performance aplicada ( $EC \rightarrow BDD/Al$ ) de tratamento do LAS, foram determinados índices de toxicidade aguda (*Artemia salina* -  $CL_{50\%}$ ), e identificados via cromatografia gasosa (CG-EM) possíveis degradação e/ou formação de contaminantes de preocupação emergentes (CPEs). A principal contribuição desta pesquisa está associada no desenvolvimento preliminar de um sistema integrado ( $EC \rightarrow BDD/Al$ ) no tratamento de LAS, que teve dentre seus principais resultados à degradação de 73% de COT e 25% de nitrogênio total, aumento da fração de biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO$ ) do LAS *in natura* de 0,18 para 0,35 e principalmente a degradação e/ou oxidação do composto 2,2'-metilenobis[6-(1,1-dimetiletil)-4-metil, considerado pela comunidade científica um CPEs. Dentro deste contexto, podemos considerar esta pesquisa como uma possibilidade emergente para tratamento de LAS, contribuindo com a minimização de impactos ambientais ocasionados pelo descarte incorreto e/ou ineficaz de LAS em corpos hídricos.

**Palavras-chave:** Contaminantes de preocupação emergente; sistemas integrados de tratamento; toxicidade aguda

## ABSTRACT

There is a need for process strategies and integrated systems for sanitary landfill leachate (SLL) treatment. In this regard, the present work preliminarily evaluated the possible application of a pre-treatment with an electrocoagulation (EC) process followed by a post-treatment based on electro-oxidation, configured as follows: (anode/cathode) EC → BDD/Steel and EC → BDD/Al. To assess the efficiency of the EC and integrated processes, the removal of Abs. 254 nm, total organic carbon (TOC), and turbidity were investigated. For the best-performing SLL treatment (EC → BDD/Al), the acute toxicity indices (*Artemia salina* - LC50%) were evaluated, as well as the identification of possible degradation products and/or the formation of contaminants of emerging concern (CECs) using gas chromatography (GC-MS). The main contribution of this research is associated with the preliminary development of an integrated system (EC → BDD/Al) for SLL treatment, achieving results such as 73% TOC removal, 25% total nitrogen removal, an increase in the biodegradability index from 0.18 to 0.35, and the degradation/oxidation of 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-], which is considered by the scientific community to be a CEC. Therefore, this research presents an emerging possibility for SLL treatment, contributing to reducing the environmental impact caused by incorrect and/or ineffective disposal of SLL in water bodies.

**Keywords:** contaminants of emerging concern; integrated treatment systems; acute toxicity

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Configuração de um Aterro Sanitário.....	14
<b>Figura 2:</b> Configuração do Sistema Eletroquímico: (1) cátodo, (2) ânodo, (3) eletrólito, (4) fonte externa .....	22
<b>Figura 3:</b> Fluxograma resumido do procedimento experimental e analítico.....	29
<b>Figura 4:</b> Reator de Eletrocoagulação .....	32
<b>Figura 5:</b> Reator de Eletro-oxidação BDD/Aço e BDD/Al.....	33
<b>Figura 6:</b> Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de eletrólise de 72 min. Condições experimentais fixas: pH inicial de 8,3 e vazão de recirculação de 200 mL min <sup>-1</sup> . Intensidade de Corrente de <b>(a)</b> 6 A, <b>(b)</b> 10 A e <b>(c)</b> 14 A. ....	37
<b>Figura 7:</b> Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de tratamento de 60 min. Condições experimentais fixas: pH inicial de 4,0. Intensidade de Corrente de 1 A. <b>(a)</b> BDD/Al, <b>(b)</b> BDD/Aço.....	39
<b>Figura 8:</b> Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de tratamento. ....	40
<b>Figura 9:</b> Perfis de remoções dos parâmetros Fe total, N total, DQO e DBO, em função do tempo de tratamento. ....	41
<b>Figura 10:</b> Cromatogramas das amostras de (a) LAS in natura, (b) EC 39 minutos pH natural e processos integrados com (c) BDD/Aço em pH inicial de 3,50 e (d) BDD/Al em pH inicial de 3,50, ambos na faixa de 1A. ....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos.....	31
<b>Tabela 2:</b> Caracterização do lixiviado de aterro sanitário (LAS) <i>in natura</i> .....	35
<b>Tabela 3:</b> Razão de mortalidade, valores médios de concentração letal (CL <sub>50</sub> ) e intervalos de confiança (IC) de 95% do bioindicador <i>A. salina</i> expostos a diluições de 20 a 100% das amostras de LAS tratadas por EC e processos integrados BDD/Aço e BDD/Al. ....	41
<b>Tabela 4:</b> Compostos presentes na amostra de LAS <i>in natura</i> , seus tempos de retenções, fórmulas moleculares, massa molar e estruturas. ....	44
<b>Tabela 5:</b> Análise CG-EM da presença de compostos no LAS após EC e tratamentos pelos sistemas integrados (EC-BDD/Aço e EC-BDD/Al).....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDD	Diamante dopado com boro, do inglês “ <i>boron-doped diamond</i> ”
COT	Carbono orgânico total
CPE	Contaminante de preocupação emergente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EC	Eletrocoagulação
EO	Eletro-oxidação
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
POA	Processo Oxidativo Avançado
pH	Potencial hidrogeniônico
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>14</b>
3.1 CONCEITUAÇÃO E PROPOSTA DOS ATERROS SANITÁRIOS	14
3.1.1 Concepção, aspectos econômicos e financeiros de aterros sanitários	15
3.1.2 Legislação	16
3.1.3 Vida útil nas células	17
3.2 FORMAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LAS	17
3.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPE)	18
3.4 EFEITOS TÓXICOS DO LAS	19
3.5 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE LAS	19
3.6 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	21
3.6.1 Definição dos processos eletroquímicos	21
3.7 TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO	23
3.8 TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO	25
3.9 PROCESSOS COMBINADOS DE TRATAMENTO DE LAS ELETROCOAGULAÇÃO INTEGRADO A ELETRO-OXIDAÇÃO	- 27
3.10 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE LAS POR BIOINDICADORES	28
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>29</b>
4.2 REAGENTES E SOLVENTES	30
4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	30
4.4 REATOR DE EC E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.5 TRATAMENTO DO LIXIVIADO POR ELETRO-OXIDAÇÃO (EO)	33
4.5.1 Reator de EO e procedimento experimental	33
4.6 ANÁLISE DE TOXICIDADE	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>35</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO (LAS)	35

5.2 ESTUDOS PRELIMINARES DE ELETROCOAGULAÇÃO (EC)	36
5.3 TESTES EXPERIMENTAIS DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM BDD/AÇO E BDD/Al	38
5.4 SISTEMAS INTEGRADOS DE TRATAMENTO	39
5.5 TESTES DE TOXICIDADE	41
5.6 IDENTIFICAÇÃO DE CPES PRESENTES NO LAS	42
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente para atender a demanda de uma sociedade, podemos destacar que existe uma necessidade contínua de utilização de recursos naturais, que são transformados em produtos fabricados industrialmente para proporcionar qualidade de vida e suprir as necessidades dos estilos de vida modernos, ocasionando um crescimento significativo na produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) em um curto período de tempo. Estes resíduos necessitam de uma destinação adequada pois sua eliminação indevida pode acarretar em problemas a saúde pública e ao meio ambiente.

Os RSU são comumente dispostos em aterros sanitários, uma solução amplamente adotada em todo o mundo por possuírem um bom custo-benefício, permitindo assim o controle dos impactos ambientais negativos que o descarte irregular poderia causar na qualidade das águas superficiais e subterrâneas, assim como do solo. Os RSU, mesmo quando dispostos de forma adequada, produzem em sua decomposição um líquido percolado, que usualmente vem sendo denominado pela comunidade científica como lixiviado de aterro sanitário (LAS), apresentando em sua composição uma mistura complexa de poluentes orgânicos e inorgânicos, perfazendo dentre suas características, um potencial contaminante com características refratárias, recalcitrantes e tóxicas (CARVAJAL-FLÓREZ; SANTIAGO-ALONSO CARDONA-GALLO, 2019).

Um forte destaque, e que remete a necessidade de tratamento do LAS antes de qualquer forma de reuso e/ou disposição em corpos de água, é a presença de contaminantes de preocupação emergente (CPE), os quais são derivados de produtos de origem natural ou sintética, dentre os quais, podemos destacar os produtos farmacêuticos, higiene pessoal, compostos desreguladores endócrinos, surfactantes, aditivos industriais e adoçantes artificiais, os quais vêm sendo frequentemente detectados no meio ambiente (CHEN et al., 2024).

Devido a repercussão mundial das características e impactos adversos do LAS e sua possível destinação final, surge a necessidade do desenvolvimento de técnicas e processos de tratamento eficazes e alternativos como estratégias para minimizar seus impactos ambientais e na saúde pública. Suportado por pesquisas já desenvolvidos por BORBA et al. (2019), SEIBERT et al., (2019a), SEIBERT et al., (2019c), SEIBERT et al. (2020) e PELLEZZI et al. (2020), dentre outros, este trabalho surge com a necessidade de desenvolver estudos iniciais e preliminares baseados em um reator de eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro (EC/Fe pré-tratamento) e posterior aplicação de um processo de polimento final (pós-tratamento), que

seja possivelmente eficiente para a degradação dos poluentes presentes no LAS, reduzindo com isso o seu potencial tóxico e agressivo para o meio ambiente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho foi desenvolvido para verificar de forma preliminar a eficiência do processo de Eletrocoagulação (EC), e sua respectiva combinação com sistemas integrados de tratamento EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar os parâmetros físico-químicos do LAS *in natura*;
- ✓ Realizar estudos preliminares com o reator de eletrocoagulação (EC);
- ✓ Realizar testes experimentais com ânodo de boro dopado a diamante (BDD) e catodos de Aço inoxidado e Alumínio (BDD/Aço e BDD/Al);
- ✓ Verificar a eficiência dos sistemas integrados (EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al);
- ✓ Testar a toxicidade (*Artemia salina*) do LAS *in natura*, tratado via EC/Fe, e pelos sistemas integrados (EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al);
- ✓ Avaliar a presença de CPEs em amostras do LAS *in natura* e tratado via processos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 CONCEITUAÇÃO E PROPOSTA DOS ATERROS SANITÁRIOS

O aterramento de resíduos surgiu em meados de 2500 a.C., quando os Nabateus, na Mesopotâmia, utilizavam desta técnica para aterrar seus resíduos domiciliares e agrícolas em trincheiras escavadas no solo, sendo que depois de algum tempo essas trincheiras eram abertas e a matéria orgânica decomposta era coletada e utilizada como fertilizante orgânico na fabricação de cereais. Com o passar dos anos, o crescimento populacional passou a ter como uma de suas consequências a geração exponencial de RSU. Estes resíduos eram comumente descartados em lixões a céu aberto, causando diversos problemas a saúde pública e ao meio ambiente.

Diante disso, surgiu a necessidade de disposição ecologicamente correta dos resíduos e a implantação de aterros representa um caminho natural no processo de erradicação da grande quantidade de lixões no país, que segundo Abrelpe (2012) ainda existem em 60,5% dos municípios. Os aterros sanitários são conhecidos como o método de disposição de resíduos mais utilizado nos países em desenvolvimento, tendo em vista sua fácil execução e baixo custo, tornando-se uma técnica economicamente viável, que proporciona aos munícipes a segurança de um confinamento adequado dos RSU (FADE, 2014). Segundo a NBR 15.849 (2010), os aterros sanitários consistem em uma instalação localizada, concebida, implantada e monitorada segundo princípios de engenharia e prescrições normalizadas, com o intuito de minimizar os impactos negativos à saúde pública e à segurança da população, bem como ao meio ambiente. A configuração de um aterro sanitário pode ser observada na Figura 1.



Fonte: IPT, 2000

### **3.1.1 Concepção, aspectos econômicos e financeiros de aterros sanitários**

Para dar início a operação de um aterro sanitário, se faz necessário avaliar o porte do município, que é um fator determinante, para posteriormente ser realizado o processo de escolha e aquisição da área, licenciamento ambiental, projeto executivo e implantação. Para municípios de pequeno porte, com população de até 20.000 habitantes ou que gerem até 20 toneladas de RSU por dia, podem ser implementados aterros de pequeno porte ou convencionais, que são aqueles mecanizados. Os de pequeno porte possuem como vantagem a operação manual menos complexa, com uma concepção simplificada em relação ao mecanizado, além da redução de algumas medidas de proteção ambiental, resultando em um menor custo de implantação. Já os aterros sanitários convencionais ou mecanizados servem aos municípios onde a geração de resíduos justifique economicamente os recursos envolvidos, como uso de máquinas para escavação, preparo do terreno, corte e aterro de material, movimentação, espalhamento, compactação e recobrimento do lixo, sendo geralmente utilizados por municípios com população superior a 20.000 habitantes (FADE, 2014).

Em relação a infraestrutura básica, de um modo geral, todos os aterros, independente do porte, devem ser constituídos por uma infraestrutura básica, com galpão para equipamentos, guarita, balança, escritório, banheiros, vestiário, refeitório, cerca e muro, além de serviços de urbanização e paisagismo (FADE, 2014). Devem ainda, possuir unidades operacionais e de apoio, sendo as unidades operacionais aquelas responsáveis pela disposição dos resíduos, ou seja, células com impermeabilização no fundo, sistema de coleta e tratamento do lixiviado percolado, sistema de coleta e queima dos gases gerados através da decomposição dos resíduos (biogás), sistema de drenagem de águas pluviais, além de monitoramento ambiental, topográfico e geotécnico. As unidades de apoio são aquelas responsáveis pelo bom andamento das atividades, como cercas e barreira vegetal, estradas de acesso e de serviço, balança rodoviária para pesar as cargas de RSU que chegam em caminhões, sistema de controle de resíduos, guarita de entrada e prédio administrativo, oficina e borracharia (IBAM, 2001).

Os custos referentes à implantação dos diferentes tipos de aterro variam de acordo com a capacidade necessária, o tipo, suas especificidades e a região onde serão instalados. A estimativa destes custos deve incluir a aquisição do terreno, as obras de engenharia necessárias para a construção das instalações, aquisição de equipamentos, móveis, utensílios e demais despesas envolvidas na pré-operação, como taxas e projetos executivos. De acordo com FADE (2014) os custos de implantação de aterros de pequeno porte são reduzidos em comparação com os demais devido à crescente complexidade necessária nas unidades de grande porte.

Em aterros de pequeno porte, os custos com obras civis representam entre 70% e 74% dos custos totais de implantação, visto a reduzida necessidade de equipamentos. Caso a análise tomasse como base a adoção de aterros mecanizados, esses custos aumentariam em até 40% em relação aos primeiros.

Em relação aos custos de operação, estes apresentam variações de acordo com o tipo, capacidade e características do aterro e incluem em seu quantitativo as atividades relacionadas a disposição nas células, monitoramento e tratamento do LAS. Os custos de operação tendem a decrescer conforme aumenta a capacidade do aterro e oscilam para aterros de pequeno porte em torno de R\$ 140,00/t, enquanto nos de grande porte, com capacidade superior a 1000 t/dia, remontam em R\$ 35,00/t.

### **3.1.2 Legislação**

Tendo em vista a necessidade de disposição adequada dos RSU, de forma a minimizar os danos ambientais e à saúde humana, foram estabelecidas normas com exigências mínimas necessárias para a construção de um aterro sanitário controlado, dentre elas a norma NBR 8419 (1992) que fixa as condições mínimas exigíveis para a apresentação de projetos de aterros sanitários de RSU.

A Lei nº 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispõe sobre os princípios, objetivos e instrumentos, bem como, sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, abrangendo os resíduos perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público, bem como os instrumentos econômicos aplicáveis.

Aplicam-se ainda aos RSU as Leis n.º 11.445, de 5 de janeiro de 2007, 9.974, de 6 de junho de 2000 e 9.966, de 28 de abril de 2000. Ficam assim estabelecidas as diretrizes nacionais para o saneamento básico; às disposições para os métodos de pesquisa, experimentação, produção, embalagem, rotulagem, transporte e armazenamento, comercialização, propaganda comercial, utilização, importação, exportação, destino final dos resíduos e embalagens, bem como registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins; e, respectivamente, a prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional.

Além destas, podemos citar as normas que preconizam as exigências mínimas do controle e destinação dos RSU pelos órgãos do Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama), do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), do Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa) e do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro).

### 3.1.3 Vida útil nas células

Segundo a norma ABNT NBR 13896/1997, é recomendado a construção de aterros com vida útil mínima de 10 anos. O monitoramento da instalação deve ser durante sua vida útil e prolongar-se por um período de 10 anos após o término das operações para a planta e 20 anos para as águas subterrâneas.

## 3.2 FORMAÇÃO, CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LAS

O LAS é definido como uma mistura complexa de poluentes formada a partir da percolação da água da chuva no aterro sanitário e pelo processo de decomposição e biodegradação dos RSU, que são dissolvidos em uma fase líquida através da umidade ocorrente, desencadeando assim um fluxo líquido que resulta no LAS (KAMARUDDIN et al., 2021). Os LAS representa alto risco para o ser humano e meio ambiente, pois é geralmente tóxico, mutagênico, genotóxico e estrogênico, mesmo em baixas concentrações (BADERNA; CALONI; BENFENATI, 2019).

O LAS em seu estado *in natura*, ou seja, sem tratamento é caracterizado por apresentar coloração preto/castanha, elevada turbidez e teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total. Essas características podem ser explicadas devido à quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios microrganismos e seus metabólicos, além de hidrocarbonetos aromáticos que possuem elevada absorvância quando medidos nos comprimentos de onda 225, 254, 284 e 310 nm.

Sua composição é complexa e depende de diversos fatores, como o tipo de RSU, a idade do aterro, a localização, o clima do local (DA COSTA et al., 2018), bem como, o estilo de vida da população, sua situação econômica, os regulamentos de gestão de resíduos e a estrutura industrial (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2018).

Devido a isto, apresenta os seguintes componentes: alta concentração de matéria orgânica dissolvida (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários, como ácidos húmicos e fúlvicos); componentes macro inorgânicos incluindo nitrogênio amoniacal, sódio, potássio, cloreto, cálcio, magnésio, ferro, manganês, sulfato e hidrogeno carbonato; metais pesados como o cádmio, níquel, cromo, chumbo, cobre e zinco; e compostos orgânicos xenobióticos como por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas (SCHIOPU; GAVRILESCU, 2010). Além disso, estudos recentes detectaram altas quantidades de CPE em amostras de LAS tratadas e não tratadas (FUDALA-KSIAZEK; PIERPAOLI; LUCZKIEWICZ, 2018; SEIBERT et al., 2019c), portanto a possível presença destes CPE no LAS têm recebido muita atenção devido a persistência destes compostos em estações de tratamento convencionas e conseqüentemente aos efeitos adversos que pode causar a saúde humana e animal (RAJU MADDELA et al., 2022).

### 3.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPE)

O termo CPE foi utilizado pela primeira vez por profissionais de qualidade da água para descrever os poluentes que estão sendo detectados cada vez mais nos corpos de água em níveis baixos de concentração. Os CPE são produtos químicos utilizados pelos seres humanos para fabricação de produtos farmacêuticos, como antibióticos, medicamentos anti-inflamatórios, estimulantes, substâncias desreguladoras endócrinas (aquelas que alteram o sistema endócrino e a função hormonal, pois imitam ou restringem os hormônios gerados pelo corpo humano), hidrocarbonetos aromáticos, produtos de higiene e cuidado pessoal, como perfumes, surfactantes, desinfetantes, repelentes e pesticidas (PREETHI et al., 2024).

A detecção de CPE tornou-se um problema mundial e tem recebido crescente atenção devido ao seu potencial de risco as diversas formas de vida, pois possuem em sua composição diversas substâncias nocivas, como substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS), microplásticos e nanoplásticos, aditivos químicos como bifenil, ftalatos, retardadores de chama como diéteres bifenílicos e retardadores de chama organofosforados (RAJU MADDELA et al., 2022). Dentre os principais efeitos negativos que as substâncias presentes nos CPE podem causar a saúde humana e animal, a bioacumulação, desregulação endócrina, potencial causador de doenças congênitas e carcinogênicas, proliferação de bactérias resistentes a antibióticos e toxicidades em níveis tróficos distintos são os mais relatados (SANDOVAL et al., 2024).

Atualmente, os aterros sanitários municipais são um dos principais sumidouros dos CPE, tendo em vista que são a abordagem mais utilizada mundialmente para destino final dos resíduos sólidos urbanos, incluindo resíduos de alimentos, recipientes plásticos, embalagens de diversos produtos e medicamentos, portanto, tem sido considerado um repositório de CPE (TENG et al., 2020). Um estudo realizado por Kalmykova et al. (2013), detectou a presença de alquifenóis (13%), bisfenol A (13%) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (11%) em amostras de lixiviados de aterros sanitários não tratados. Estes contaminantes são resistentes ao tratamento convencional de águas e efluentes pois são refratários e persistentes, portanto, uma vez que passam pelas unidades de tratamento, acabam tendo como destino solos e águas superficiais receptoras que são contaminadas e conseqüentemente a saúde da população é afetada (BEN MORDECHAY et al., 2022). Pesquisas recentes detectaram a presença de CPE em diversas fontes de águas e efluentes. Em uma pesquisa de (SEIBERT et al., 2020), foi identificada a presença de 89 CPE em fontes de água potável tratada, sendo que os compostos bisfenol A (BPA), dietiltoluamida (DEET),  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), ácido perfluorobutanóico (PFBA), carbamazepina, cafeína e atrazina foram os mais frequentemente detectados.

### 3.4 EFEITOS TÓXICOS DO LAS

Um estudo de BORBA et al., (2019) avaliou a toxicidade dos compostos presentes no LAS não tratado e persistentes após tratamento pelo processo foto-Fenton mediado utilizando o bioindicador microcrustáceo *Artemia Salina* e verificaram que ocorre uma redução eficiente da toxicidade das amostras tratadas com energia superior a  $5,8 \text{ kJ L}^{-1}$ , que pode estar relacionada a mineralização dos compostos tóxicos, recalcitrantes e/ou refratários e à elevada redução de DQO, atingiram uma  $CL_{50}$  satisfatória de 67%, indicando uma purificação parcial do LAS nas amostras tratadas. De acordo Borba et al. (2019), altas concentrações de DQO ( $2420 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) geram um ambiente aquático altamente tóxico, inibindo o desenvolvimento dos microcrustáceos como *Artemia salina* e aumentando sua mortalidade.

### 3.5 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE LAS

O LAS é um efluente complexo de tratar por ser caracterizado com uma alta carga de poluição e toxicidade que podem ser prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Devido a isso, com o passar dos anos, diversas tecnologias foram implementadas para tratar os poluentes presentes no LAS.

Tais tecnologias, buscam reduzir potencialmente a contaminação das águas e dos solos, bem como atender os padrões de lançamentos cada vez mais rigorosos nos mais diversos países (LUO et al., 2020; SUN et al., 2022). Dentre estas tecnologias, os processos físico-químicos, biológicos e eletroquímicos (incluindo precipitação, adsorção, troca iônica, eletrocoagulação e eletrooxidação). Tais processos apresentam algumas vantagens e desvantagens em relação a eficiência de remoção alcançada, subprodutos gerados, operação do processo, custos operacionais e recursos utilizados, além de redução de níveis de toxicidade e de metais pesados, entre outros.

Em relação aos métodos de tratamento físico-químicos, estes consistem usualmente em etapas de coagulação, floculação, sedimentação, decantação, filtração, desinfecção, alcalinização e fluoretação (PAI; WANG, 2022). Embora sejam caracterizados pela boa eficiência na remoção de patógenos, partículas suspensas, coloidais e matéria orgânica, estes processos convencionas apresentam alguns desafios associados a baixa eficiência na remoção de cor, odor e contaminantes bio refratários, como os CPE, não atendendo eficazmente a requisitos de uma gestão ambiental segura (SIMAZAKI et al., 2015). Além disso, pode-se relatar que nestes processos são utilizados aditivos tóxicos a saúde humana e animal, e o produto final do tratamento é apenas a transferência de fase do poluente, produzindo um subproduto que necessita de um pós-tratamento (BRIÃO et al., 2024).

As técnicas de tratamento pelo método biológico consistem normalmente nas etapas de tratamento aeróbico ou anaeróbico, sendo amplamente utilizados para remoção de carga orgânica e nitrogênio de águas residuais por possuírem um alto custo-benefício (SERDAREVIC, 2018). No entanto, este método tem algumas limitações podendo assim não alcançar bons resultados devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal e de metais pesados no LAS, que possuem forte efeito inibitório sobre os micro-organismos (FERNANDES et al., 2015).

Nos últimos anos, os processos eletroquímicos têm de destaque pois possuem diversas vantagens e podem ser considerados uma tecnologia verde e ambientalmente correta para o tratamento de águas e efluentes (COSTA, 2023). Dentre as principais vantagens podemos citar a alta eficiência energética, facilidade de operação, baixa formação de lodo, alto custo-benefício e pouca utilização de produtos químicos (COSTA; COSTA; ALMEIDA NETO, 2022).

Dentre os processos eletroquímicos, as tecnologias de eletrocoagulação (EC) e eletrooxidação (EO) são uma alternativa promissora para o tratamento de LAS, visto que possuem alta eficiência de remoção de contaminantes, produção de coagulantes *in situ* e formação de flocos maiores e estáveis em comparação com a coagulação convencional.

Além disso, a EC remove eficazmente um amplo espectro de contaminantes e poluentes de diversas fontes de águas e efluentes, tendo uma produção de lodo mais estável e menos tóxica (BISWAS; GOEL, 2022).

Estudos vem demonstrando diferentes combinações de processos eletroquímicos aplicados no tratamento de LAS, assim, a EC e EO são visados atualmente para degradação de diferentes CPE e podem ser integrados visando maneiras mais atraentes e eficientes do ponto de vista ambiental para o tratamento deste efluente. Perante o exposto, as próximas seções deste referencial teórico serão destinadas a elucidar as técnicas de tratamento eletroquímico baseadas em EC e EO.

### 3.6 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A aplicação de processos eletroquímicos para tratamento de águas e efluentes ocorreu pela primeira vez na Inglaterra no ano de 1889. Em 1909, a técnica de eletrocoagulação (EC) com eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos Estados Unidos, contudo, naquela época o alto custo demandado com energia elétrica aliado ao alto capital investido fez com que os processos eletroquímicos não fossem viáveis (CHEN, 2004).

Nas últimas décadas, os custos com implantação, operação e manutenção para os processos eletroquímicos se apresentam atrativos, além de apresentarem alta eficiência, sendo indispensáveis em estações de tratamento de águas e efluentes. A aplicação de processos eletroquímicos tem sido pauta de diversos estudos na aplicação das mais diversas matrizes, como efluentes de indústrias agropecuárias, alimentícias, no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, bem como na degradação de diversos contaminantes de preocupação emergente (ESPINOZA-CISTERNAS; SALAZAR, 2018; REN et al., 2023).

Atualmente, três processos eletroquímicos têm ganhado destaque no tratamento de águas e efluentes, sendo: eletro-flotação, eletrocoagulação e eletro-oxidação.

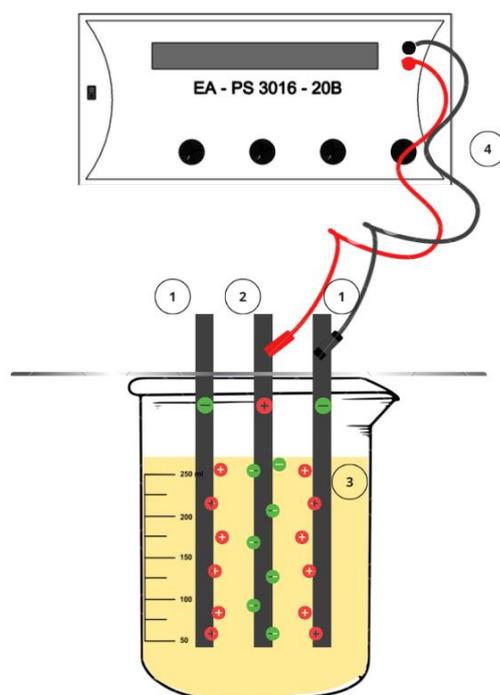
#### 3.6.1 Definição dos processos eletroquímicos

O tratamento de águas e efluentes por processos eletroquímicos baseia-se no método da eletrólise, ou seja, consiste na combinação de energia elétrica e química, tendo como princípio a interação entre espécies químicas na interface de um condutor iônico e um condutor de elétrons, resultando na transferência de elétrons e na alteração dos estados de oxidação dos materiais envolvidos (YAKAMERCAN et al., 2023).

Essa transferência de elétrons de uma espécie química promove reações redox (oxidação-redução), sendo o ânodo o eletrodo positivo conhecido como a espécie química que perde elétrons e onde ocorrem as reações de oxidação, liberando elétrons que fluem através do circuito externo para o catodo, ou seja, o eletrodo negativo que ganha elétrons onde ocorrem as reações de redução (CHAUDHARY; KHANUJA, 2022).

Os componentes essenciais de uma célula eletroquímica normalmente consistem em um recipiente de vidro contendo a solução eletrolítica que é a responsável por ser o condutor iônico, com eletrodos geralmente feitos de metal ou material semiconductor submersos nesta solução, além de um circuito externo que conecta os eletrodos permitindo a transferência de elétrons (SILLANPÄÄ; SHESTAKOVA, 2017). As células eletroquímicas possuem uma corrente faradaica fluindo através de seus eletrodos e podem ser de dois tipos: células galvânicas, ou seja, aquelas a bateria que transformam a energia química em energia elétrica, ou células eletrolíticas (eletrólise), que transformam energia elétrica em energia química, geralmente resultando na separação de produtos ou transformações químicas (O'MULLANE, 2013). Seu funcionamento é baseado na diferença de potencial entre os eletrodos, ocasionada pelas reações redox que ocorrem em cada um deles, conforme pode ser observado na Figura 02.

**Figura 2:** Configuração do Sistema Eletroquímico: (1) cátodo, (2) ânodo, (3) eletrólito, (4) fonte externa



O tratamento de águas e efluentes por métodos eletroquímicos foi aplicado pela primeira vez em 1889 para tratamento de águas residuais. Desde então, essas tecnologias têm ganhado destaque na remediação de diversos efluentes devido as vantagens que sua utilização representa, como alta eficiência de processo, facilidade de operação e manutenção, proteção ao meio ambiente, além de ser um processo ecologicamente correto pois não necessita da adição de produtos químicos, degradando simultaneamente os contaminantes alvo (LIU et al., 2021). Estes processos incluem eletrocoagulação, eletro-flotação, eletro-floculação, deionização capacitiva, eletro-deionização e eletro-oxidação (YACAMERCAN, 2023). A escolha do tratamento ideal é projetada levando em consideração o aumento da taxa de remoção de contaminantes, abordando poluentes complexos ou persistentes e melhorando assim a eficiência e os custos de processo, integrando, quando necessário, mais de um a etapa a fim de obter uma otimização do tratamento.

A seleção do tratamento eletroquímico ideal deve levar em consideração o tipo de efluente a ser tratado, suas características, os contaminantes alvos e os eletrodos a serem utilizados (ESPINOZA et al., 2021). Devido a isso, a eletrocoagulação e a eletro-floculação são mais adequadas para remover matéria orgânica coloidal, suspensa e dissolvida. A eletro-flotação é eficaz para remover óleos, graxas e partículas leves presentes no efluente, a deionização capacitiva para dessalinização da água, a eletro-deionização permite a remoção de íons dissolvidos e a eletrooxidação é ideal para mineralizar CPE e poluentes alvo (MOREIRA et al., 2017). Tendo em vista as características do LAS aliado as diversas vantagens que a aplicação dos processos de eletrocoagulação e eletrooxidação possibilitam, estes métodos de tratamento foram estudados neste trabalho.

### 3.7 TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Os processos de coagulação e floculação tradicionais são conhecidos pela alta eficiência na remoção de partículas finas suspensas em águas residuais (CHEN et al., 2023). A coagulação envolve a adição de um coagulante à solução, com o intuito de formar íons metálicos que neutralizam a carga elétrica das partículas suspensas, fazendo com que as mesmas percam sua repulsão eletrostática e se aproximem umas das outras. Em sequência a coagulação, segue-se o processo de floculação, que tem como base a adição de um agente floculante com o objetivo de promover a aglomeração das partículas coaguladas em pequenos grumos chamados flocos, o que resulta na formação de aglomerados maiores com facilidade de remoção.

Porém, embora apresentem alta eficiência, estes processos necessitam da adição de produtos químicos, que resultam em altos custos de aquisição e transporte, além de representarem grande risco ao meio ambiente circundante.

Devido a isso, a eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia de tratamento inovadora e mais conveniente, tendo em vista que neste processo são utilizados eletrodos de sacrifício para a geração eletroquímica de agentes desestabilizantes que promovem a neutralização da carga elétrica e a remoção de partículas coloidais e sólidos suspensos (ZENG et al., 2022). Apresenta ainda como vantagens a facilidade de operação, remoção de cor e odor, remoção de bactérias, íons metálicos e capacidade comprovada de elevado grau de remoção de uma gama de contaminantes, além de redução da matéria orgânica residual do LAS tratado em aterro e maior potencial de reutilização da água após tratamento, utilizando de metais não tóxicos, de baixo custo e ampla disposição (SATO et al., 2021).

A tecnologia de EC combina mecanismos de coagulação eletroquímica com flotação, visando a coagulação, aglomeração e remoção de impurezas, sendo que durante o processo ocorrem diversas ações simultaneamente (YACAMERCAN, 2013). No momento em que o ânodo e cátodo são conectados a uma fonte de alimentação externa, ocorre a geração *in situ* de agentes coagulantes através da dissolução de íons metálicos por meio da oxidação eletrolítica do ânodo (ZENG et al., 2022). Ao mesmo tempo, a água é hidrolisada em gás hidrogênio e em grupos hidroxila na superfície do cátodo. Com isso os íons metálicos que foram gerados pela dissolução do ânodo e pela hidrólise da água fazem com que as partículas percam sua repulsão e se aproximem umas das outras, diluindo os contaminantes e induzindo a formação de flocos (YADAV et al., 2023). Além disso, a agitação da solução ocorre como consequência da formação de bolhas de gás nos eletrodos, auxiliando na colisão e aglutinação das partículas que com a ação da gravidade acabam por sedimentar (CHEN et al., 2023).

Os eletrodos mais utilizados nos processos de EC são placas de alumínio (Al), ferro (Fe), ou ainda uma combinação de ambos, pois possuem propriedades não tóxicas, baixo custo e rápida taxa de reação. Quando se utiliza eletrodos de Fe, ocorre a oxidação do Fe no ânodo que resulta na produção de  $Fe^{2+}$ , responsável pela geração de flocos de  $Fe(OH)_2$  e  $Fe(OH)_3$ , elementos responsáveis por causar a floculação e gerar partículas maiores devido a sua forte afinidade por coloides, partículas dispersas e espécies iônicas. Já quando se utiliza de eletrodos de alumínio, ocorre a dissolução eletrolítica do ânodo de Al que é responsável por produzir substâncias como  $Al^{3+}$  e  $Al(OH)^{2+}$ , que inicialmente foram convertidas em  $Al(OH)_3$  e posteriormente polimerizadas em  $Al_n(OH)_{3n}$  para absorver poluentes (BOUHEZILA et al., 2011).

A tecnologia de EC não é uma tecnologia recente e possui uma longa história no tratamento de águas e efluentes. Foi utilizada pela primeira vez em uma estação de tratamento de águas residuais construída em Londres no ano de 1889, onde operou por dez anos (VIK et al., 1984). Após, no ano de 1946 a EC foi implementada com o intuito de remover a cor da água potável dos Estados Unidos, porém sua adoção foi limitada devido aos altos custos de capital e eletricidade que demandava (CHEN, 2004). É de fácil entendimento que o processo de EC não evoluiu devido à falta de investimentos e incentivos financeiros, bem como do baixo nível de consciência ambiental da época. Entretanto, com o passar dos anos, em especial a partir de 1990 os processos de tratamento envolvendo EC têm evoluído e ganhado destaque em todo o mundo, onde diversos estudos empregaram este método de tratamento em diferentes tipos de poluentes (CHEN, 2004).

A aplicação da EC tem sido considerada uma tecnologia bem sucedida em termos de remoção e degradação de uma gama de metais pesados, sólidos suspensos, óleos, graxas, bactérias, vírus e uma série de CPE (LU et al., 2021). Além disso, é extremamente eficaz na remoção de poluentes coloidais e suspensos, microrganismos, matéria orgânica, micro e nano poluentes (ZENG et al., 2022). Essa tecnologia pode ser aplicada no tratamento de água potável e de diversos tipos de efluentes industriais, águas residuais municipais por oferecer vantagens notáveis como baixo ou nenhum consumo de produtos químicos, fácil operação, baixa produção de lodo, alta eficiência de remoção e ampla aplicabilidade em diferentes matrizes. O processo de EC também vem sendo utilizado para o tratamento dos LAS, o qual está sendo bem visto pelos pesquisadores pelo custo não ser tão oneroso (DE; HAZRA; DUTTA, 2022).

Sua aplicação pode ser otimizada utilizando a EC como uma tecnologia de pré-tratamento com a finalidade de reduzir a carga de contaminantes para os processos de tratamento posteriores e assim melhorar a eficiência do tratamento ou como uma tecnologia avançada com o intuito de melhorar a qualidade final do efluente de LAS tratado (DE MELO FRANCO DOMINGOS et al., 2023; KUNDU et al., 2023). Portanto, a escolha da utilização da EC depende das necessidades do processo, das condições e características do efluente e dos recursos disponíveis.

### 3.8 TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO

O processo de eletro-oxidação (EO) faz parte de um grupo de oxidação eletroquímica avançada que compreende ainda os processos de eletro Fenton, foto eletro Fenton e processo foto eletro-Fenton solar (MOREIRA et al., 2017).

Na EO ocorre a oxidação da matéria orgânica na superfície do ânodo por meio da transferência de elétrons e formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que são gerados *in situ* por agentes da solução. Já o processo eletro-Fenton ocorre através da geração de peróxido de hidrogênio com a adição de  $\text{Fe}^{2+}$ , produzindo radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) adicionais através da reação eletro-Fenton. Os processos envolvendo foto eletro-Fenton e foto eletro-Fenton solar são aqueles onde existe a utilização de irradiação, seja ela através de uma fonte de luz artificial ou natural, respectivamente (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Dentre as técnicas de oxidação eletroquímica, a EO tem ganhado destaque no tratamento de diversos efluentes e águas residuais, sendo extremamente eficaz na remoção de diversos CPE, antibióticos farmacêuticos e matéria orgânica (EMAMJOMEH et al., 2024). Além disso, é caracterizada como uma tecnologia de tratamento de águas e efluentes ecologicamente correta e de alta eficiência, levando em consideração que ocorre a geração *in situ* do ativo oxidante  $\bullet\text{OH}$ , não necessitando de transporte e armazenamento seguro de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , diminuindo assim os custos do processo (PREETHI et al., 2024). Estudos anteriores relatam que o processo de EO baseado na produção *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$  desempenha um papel significativo no processo EO, sendo que o rendimento de  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende exclusivamente da seletividade da reação de redução de oxigênio (RRO) (ZHU et al., 2019; THOMAS; DIONYSIOU; PILLAI, 2021). Estes radicais livres oxidantes causam a mineralização completa até mesmo de constituintes não biodegradáveis presentes no LAS, como os CPE, resultando na geração de dióxido de carbono e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (GUO et al., 2017).

Cabe destacar que o desempenho da EO depende ainda do material do eletrodo empregado como ânodo, sendo que o material comumente utilizado para a EO é o diamante dopado com boro (BDD) (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017). O BDD têm sido amplamente utilizado como ânodo por se apresentar altamente estável em meios ácidos e alcalinos (ŠVORC, 2013), além de produzir grandes quantidades de radicais hidroxila, responsáveis por oxidar uma série de poluentes orgânicos (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2019). Além disso, é um excelente condutor térmico e possui baixa capacidade de adsorção (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015). Devido ao seu alto potencial de oxidação, o processo de mineralização não é influenciado pela natureza do material orgânico. Alumínio e Aço são os metais anódicos mais amplamente utilizados para EO por apresentarem diversas vantagens, como fácil disponibilidade, baixo custo e natureza não tóxica (BISWAS; GOEL, 2022).

Além disso, outros fatores importantes para otimizar a eficiência do processo são o pH da solução, corrente aplicada, configuração e metais usados para os eletrodos e eletrólito (ALJABERI et al., 2022).

O pH da solução afeta a eficiência de corrente e a solubilidade do metal para formar hidróxidos (CHEN, 2004). Os efeitos do pH da água ou águas residuais na eletrocoagulação são refletidos pela eficiência da corrente, bem como pela solubilidade dos hidróxidos metálicos. O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes com a melhor remoção de poluentes encontrada próximo ao pH de 7. O consumo de energia é, porém, maior em pH neutro devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

### 3.9 PROCESSOS COMBINADOS DE TRATAMENTO DE LAS - ELETROCOAGULAÇÃO INTEGRADO A ELETRO-OXIDAÇÃO

Infere-se da literatura que ainda existe uma lacuna a ser preenchida em relação a aplicação de processos únicos de tratamento de lixiviados devido a sua baixa biodegradabilidade e complexidade de composição, que acarreta na perda gradual de eficiência de tratamentos físico-químicos ou biológicos convencionais e, por esse motivo, sistemas híbridos são essenciais para atender às restrições ambientais (GENETHLIOU et al., 2023). Estes sistemas devem atender a alguns fatores, como maior eficiência na operação, menor tempo de retenção, facilidade na instalação, bom custo benefício e abrangência na aplicação em vários tipos de poluentes, além de menor mão de obra e manutenção (NASRULLAH et al., 2019).

Alguns processos de tratamentos integrados já são realizados e resultam em altas taxas de remoção de poluentes do LAS, dentre eles podemos citar o método de EC integrado a EO, que de acordo com estudos podem remover contaminantes com elevada taxa de eficiência (MA et al., 2024). Remoções de 79% de carbono orgânico total e 80,32% de DQO do concentrado de LAS foram detectadas em processos combinados de EC e EO (SUN et al., 2022b).

Vale salientar que a integração dos métodos de eletrocoagulação e eletro-oxidação gera melhor eficiência no processo de tratamento de efluentes, visto que a EO possui um desempenho menor no tratamento de efluentes com alta concentração de sólidos suspensos, necessitando anteriormente, da aplicação de outras técnicas, como a eletrocoagulação (ASFAHA; TEKILE; ZEWGE, 2021). O uso da tecnologia de eletrocoagulação em sistemas híbridos tem recebido muita atenção dos cientistas nos últimos anos. Zazou et al. (2019) usaram sistemas integrados contendo eletrocoagulação e vários tipos de tecnologias avançadas de oxidação, incluindo eletro-oxidação, peroxi-coagulação e o processo eletro-Fenton, para tratar efluentes descartados da indústria têxtil.

Dentre os estudos analisados, constatou-se que a maioria dos pesquisadores estudou o processo de eletrocoagulação em termos de intensidade/densidade de corrente usando condições de baixa corrente. O uso da intensidade de corrente baixa pode resultar em problemas como um período de tratamento relativamente longo, além de menos eficiente na remoção de componentes complexos que podem estar presentes em águas residuais altamente poluídas.

No presente estudo, o processo de EC utilizando um retor de Ferro como pré-tratamento foi utilizado visando reduzir a quantidade de matéria orgânica presente no efluente, aumentar a biodegradabilidade, reduzir a toxicidade sem formação de subprodutos e aumentar a condutividade através de íons de Fe dissolvidos. Entretanto, a eficiência para o sistema combinado de EC e EO apresenta restrições relacionadas ao pH, tendo em vista que as condições alcalinas são mais favoráveis para a EC e as condições ácidas para a EO (GUO et al., 2022). Assim, se faz necessária a geração eficiente de oxidantes radicais livres no sistema integrado EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al em uma ampla faixa de pH para o tratamento de LAS.

### 3.10 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE LAS POR BIOINDICADORES

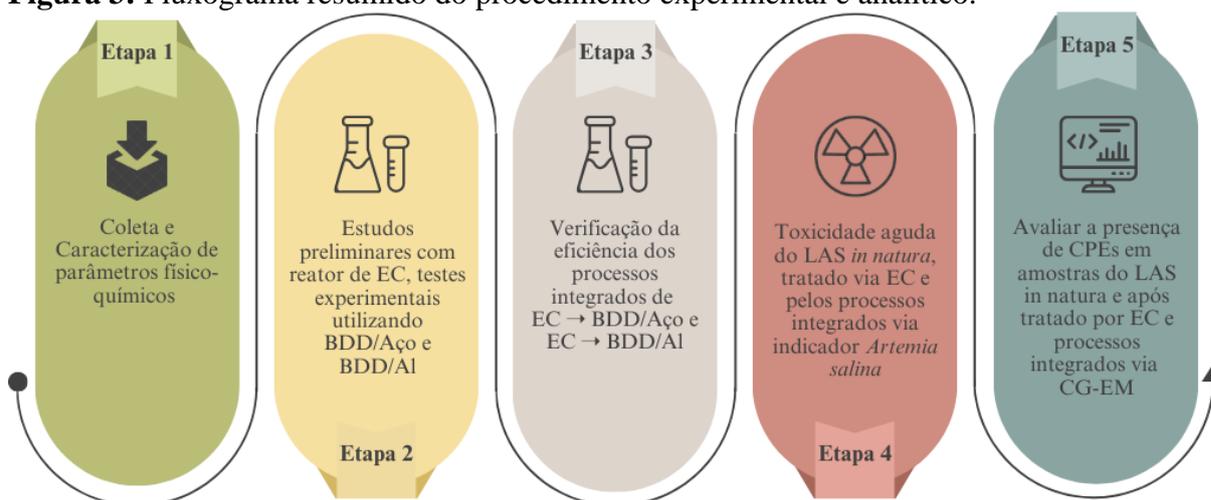
Os ensaios de toxicidade são utilizados para definir padrões de qualidade de água, limites de lançamento de efluentes em corpos hídricos, bem como contribuir para programas de risco e monitoramento ambiental. A eco toxicologia busca alavancar a saúde do meio ambiente, junto à viabilidade econômica (ALMEIDA, 2013). Através dos testes de toxicidade é possível obter uma análise completa do efluente, além de verificar os efeitos de todos os compostos químicos presentes no efluente, a interação entre as substâncias, e os efeitos das variáveis ambientais que são capazes de afetar a toxicidade das substâncias ao meio ambiente (TELLES, 2010).

A toxicidade é considerada um parâmetro de suma importância para a avaliação dos processos de tratamento, já que nem sempre segue o padrão de remoção dos parâmetros físico-químicos tradicionais. A caracterização físico-química do efluente, quando se mostra insuficiente, acaba não permitindo a identificação de substâncias potencialmente tóxicas e nem a composição química do efluente. Consequentemente, não informa possíveis efeitos nocivos do efluente ao meio ambiente (REIS, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos analíticos e experimentais foram realizados nos Laboratórios de Efluentes e de Águas da UFFS, Campus de Cerro Largo – RS. Para atender os objetivos propostos, o estudo foi dividido em cinco etapas: (1) Coleta e Caracterização dos parâmetros físico-químicos do LAS *in natura*; (2) Estudos preliminares com o reator de EC e testes experimentais utilizando BDD/Aço e BDD/Al; (3) Verificação da eficiência dos processos integrados de EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al; (4) Ensaio de toxicidade aguda do LAS *in natura* tratado via EC e pelos processos integrados via indicador *Artemia salina* e (5) Avaliar a presença de CPEs em amostras do LAS *in natura* e tratado via CG-EM, conforme apresentado na Figura 3.

**Figura 3:** Fluxograma resumido do procedimento experimental e analítico.



### 4.1 COLETA DE AMOSTRAS DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário objeto de estudo do presente trabalho foi coletado na Central de Tratamento de Resíduos, pertencente a Companhia Rio Grandense de Valorização de Resíduos - CRVR, localizada na cidade de Giruá, noroeste do estado do Rio Grande do Sul, no mês de maio de 2023. As amostras tratadas e não tratadas foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). A Central de Tratamento foi fundada no mês de abril do ano de 2011, está instalada em uma área de 20 hectares e opera com uma capacidade diária de 500 toneladas de resíduos por dia, o que permite atender à demanda de toda a região noroeste do estado.

Sua operação consiste na recepção e disposição dos resíduos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição. Com a decomposição do material orgânico disposto nas células, ocorre a geração do lixiviado, caracterizado pelo seu elevado potencial poluidor.

Com vista à destinação deste efluente ao meio ambiente, se faz necessário um tratamento prévio, de forma que o mesmo atinja os parâmetros de descarte estabelecidos pela legislação. Para isso, a empresa responsável optou por um sistema de tratamento baseado em nano-filtração combinada com osmose reversa. Entretanto, apesar de este tratamento apresentar elevada eficiência e ser de possível atendimento as legislações específicas, originando um permeado de elevada qualidade, que pode ser disposto em condições adequadas em corpos hídricos e/ou no solo, após a aplicação do processo, é gerado um subproduto originário do tratamento, chamado de concentrado de LAS. Este concentrado atualmente está sendo armazenado em lagoas de concentração, que embora sejam impermeabilizadas, continua representando riscos ao meio ambiente e necessitando de um tratamento completo e eficaz. Neste contexto, como forma de apresentar uma solução para o tratamento e disposição final, o concentrado foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho.

## 4.2 REAGENTES E SOLVENTES

Para ajustar o pH das amostras, quando necessário, foi utilizado Ácido Sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Água destilada foi produzida em um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido acético (Panreac, 99,5%), 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ , Fluka, 99%) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ , Synth, 176,13%), foram utilizados para as determinações de Fe total dissolvido. Todos os reagentes e solventes químicos utilizados nas cinéticas apresentaram pureza de grau analítico.

## 4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As determinações analíticas das amostras tratadas e não tratadas dos parâmetros físico-químicos foram desenvolvidas de acordo com Standard methods (APHA 2005), e estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Determinações analíticas de parâmetros físico-químicos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Equipamento</b>
pH	HANNA, HI 3221
Temperatura	HANNA, HI 3221
Condutividade	Digimed, DM-32
Cor	Espectrofotômetro-Evolution201/220- Thermo168Scientific
Turbidez	PoliControl, AP 2000 iR
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Espectrofotômetro-Evolution201/220- Thermo168Scientific
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	HACH. 2952400-BR
Carbono Orgânico Total (COT)	OCT-L (Shimadzu, Japão)
Nitrogênio Total (NT)	TNM-L (Shimadzu, Japão)
Ferro Total (FT)	Espectrofotômetro-Evolution201/220- Thermo168Scientific
Absorbância em 254 nm	Espectrofotômetro-Evolution201/220- Thermo168Scientific

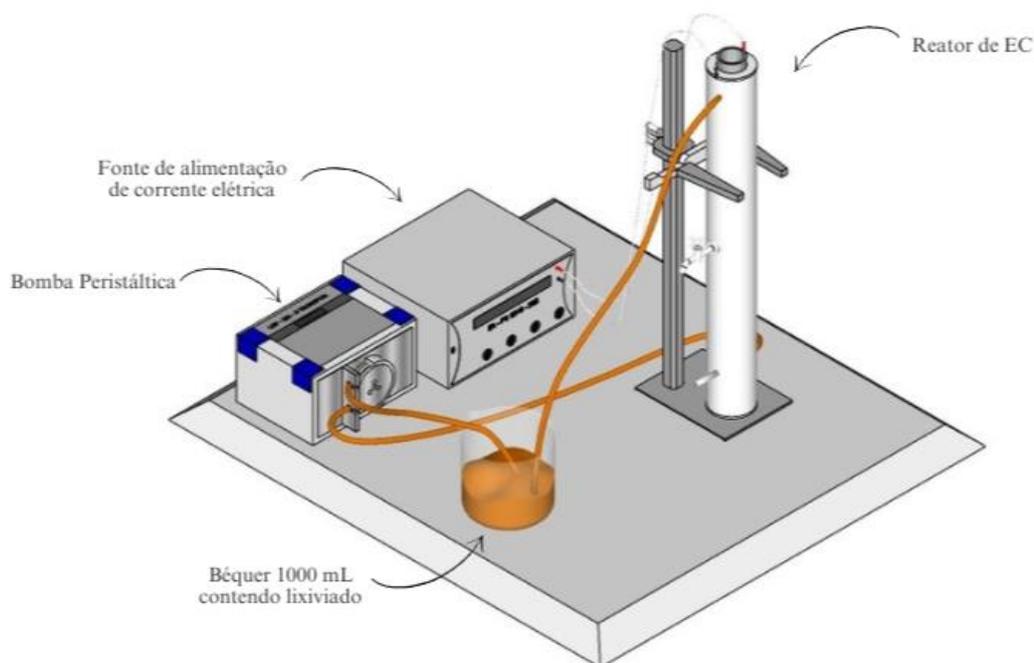
Com o intuito de identificar os possíveis CPEs presentes no LAS *in natura* e após o tratamento, foi realizada a análise de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa. No qual foi realizada através de um procedimento de extração da amostra utilizando 3 x 20 mL de CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> em 40 mL de amostra, posteriormente a camada orgânica sendo seca por MgSO<sub>4</sub> anidro e concentrada por evaporação rotativa (Hei-VAP Precision, HEIDOLPH) a 40 ° C.

Foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GCMS – QP2010, SHIMADZU, Japão) com uma coluna NST 05 MS (30 mm x 0,25 mm x 0,25µm 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<sup>-1</sup> até 280° C mantida por 20 min. A temperatura do injetor e do detector de 280° C, com temperatura de interface de 200° C. O equipamento será 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 mantida a 250° C para seleção e quantificação dos compostos orgânicos. A proposta estrutural dos compostos será baseada na biblioteca NIST 08 do GCMS-QP2010.

#### 4.4 REATOR DE EC E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o processo de EC foi construído um reator constituído de dois cilindros de ferro, dispostas uma dentro da outra (ver Fig. 4), com as seguintes dimensões: diâmetro do cilindro interno de 48,0 mm, diâmetro do cilindro externo de 76,8 mm, 650 mm de altura e espessura de 4 mm, com volume útil de 1,3 L de lixiviado e área efetiva entre os cilindros de 0,071 m<sup>2</sup>, os cilindros são separados por um aparato de silicone sendo distanciados em 10,4 mm, fixo em um suporte metálico, permitindo que possam ser arrançados em dois terminais, servindo como um ânodo e um cátodo.

**Figura 4:** Reator de Eletrocoagulação



Para manter a área efetiva dos cilindros constante, inicialmente, 1,0 L do LAS é adicionado no reator e 0,3 L em um béquer onde com auxílio de uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC 100) é realizada a recirculação do LAS em uma vazão de 200 mL min<sup>-1</sup>. Após, foi conectada uma fonte de alimentação no reator (DC Power Supply MPS-3016 20-B), onde um cilindro recebe a corrente do polo positivo (cátodo) e outro do polo negativo (ânodo), gerando uma diferença de potencial desejada, que a partir da liberação de ferro dos cilindros são produzidos coagulantes *in situ*.

Para a realização da coleta de amostras do LAS durante o processo de EC, primeiramente foi calculado o tempo de detenção hidráulica (tempo de cada ciclo completo do LAS no módulo experimental).

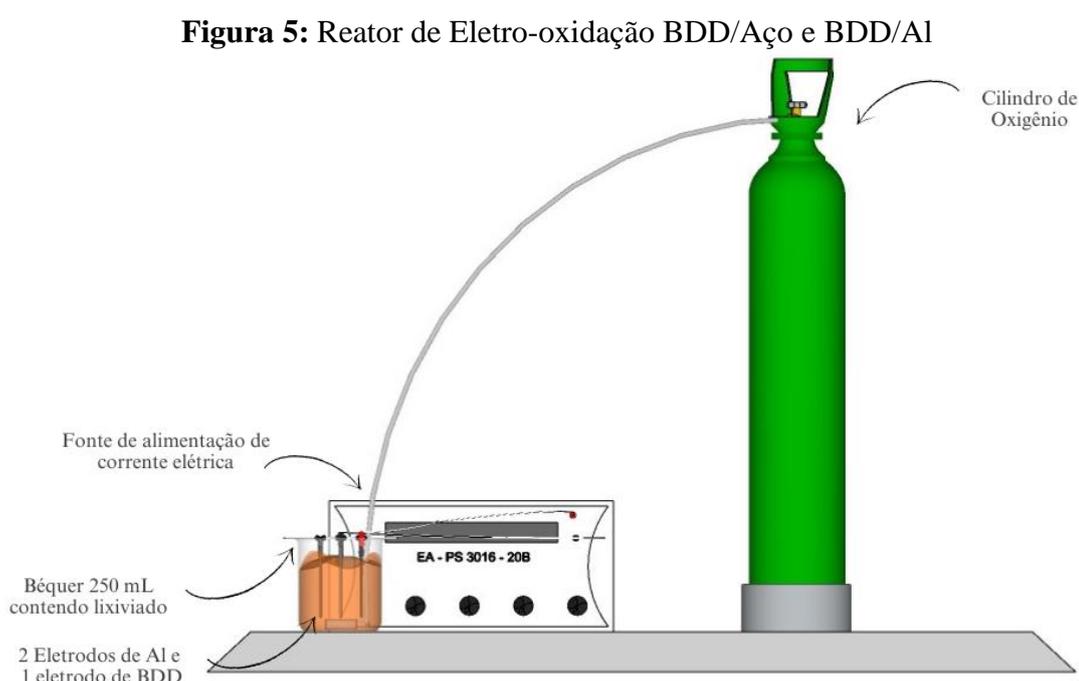
A vazão fornecida pela bomba juntamente com o volume total de LAS (1,3 L) equivalem a aproximadamente 6,3 minutos. A cada ciclo, foram coletados aproximadamente 10 mL da amostra para as análises de Abs 254 nm, COT e turbidez.

Durante o processo, foi realizada uma inversão de polaridade a cada dois ciclos para evitar a passivação das camadas externas de cada cilindro. Conforme (SEIBERT et al., 2019b) frequentemente, durante o processo de tratamento eletroquímico, formam-se camadas externas nos eletrodos, o que reduz a eficácia da técnica aumentando a resistência do circuito.

#### 4.5 TRATAMENTO DO LIXIVIADO POR ELETRO-OXIDAÇÃO (EO)

##### 4.5.1 Reator de EO e procedimento experimental

Os experimentos de EO foram realizados em um reator batelada (ver Fig. 5), onde a avaliação do tratamento do LAS ocorreu através de um sistema em escala laboratorial. O reator de EO de bancada experimental é constituído por um béquer de boro silicato de 250 mL, uma fonte de alimentação de energia (EA-PS 3016-20 B), um cilindro de oxigênio para alimentação contínua e uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de Diamante Dopado com Boro (BDD) e um par de eletrodos de Al/Aço com dimensões de 40 mm x 90 mm e área efetiva dos eletrodos de 0,0064 m<sup>2</sup>. Os eletrodos ficam submersos no efluente e distanciados a 15 mm entre si, com uma área útil de conectados a uma fonte de energia.



Para os testes de EO, um volume sobrenadante de 200 mL de LAS tratado previamente pela EC foi coletado e disposto em um béquer de borossilicato de 250 mL. Após o ajuste de pH para 4, foi inserido uma corrente gasosa de oxigênio medicinal (pureza = 99,5%) ao efluente, ligado a fonte na intensidade desejada e iniciado o processo. Em tempos pré-determinados 5, 15, 30, 45 e 60 minutos foram coletadas alíquotas de 10 mL da amostra para as análises de Abs 254 nm, COT e turbidez.

#### 4.6 ANÁLISE DE TOXICIDADE

Para avaliar a toxicidade aguda dos compostos presentes no LAS *in natura* e persistentes no LAS tratado por EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al, foram realizados bioensaios a partir do microcrustáceo *Artemia Salina*. Este bioindicador de toxicidade apresenta diversas vantagens, dentre eles baixo custo, sensibilidade a substâncias tóxicas e resposta rápida, sendo possível estimar diretamente os níveis reais de toxicidade (BORBA et al., 2019). Os cistos de *Artemia salina* foram adquiridos comercialmente e para o procedimento de eclosão foi utilizada a metodologia de cultivo desenvolvida por MEYER et al. (1982).

Foi ajustado o pH das amostras para 8,0 antes dos testes, devido a sensibilidade da *Artemia salina* ao pH ácido. As amostras de LAS foram diluídas em cinco concentrações, sendo 20, 40, 60, 80 e 100 %, a fim de obter uma redução particionada da sua toxicidade. As diluições das amostras foram realizadas em triplicatas, onde 5 mL das amostras foram pipetados em tubos de bioensaio de 10 mL. Dez larvas de *Artemia salina* foram adicionadas em cada amostra de 5 mL. As amostras do bioensaio foram mantidas por 24 horas sob a presença de luz em uma cabine de fluxo laminar. Para o preparo da solução controle foi utilizado 5 mL da solução de Meyer.

Após este período, foram realizadas as contagens do número de organismos vivos de *Atemia salina* em cada bioensaio. Estimou-se ainda, a Concentração Letal Média (CL<sub>50</sub>), que consiste em verificar a concentração de efluente presente nas amostras capaz de causar a mortalidade de pelo menos 50 % dos indivíduos. Os valores da CL<sub>50</sub> foram estimados pelo Software Trimmed Spearman-Karber Method (HAMILTON et al., 1978).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos itens 5.2 – 5.5 foram utilizados para verificar a eficiência de remoção/degradação do LAS os parâmetros da Abs. 254 nm, COT e turbidez. A escolha foi baseada no suporte de resultados de trabalhos desenvolvidos por (PELLENZ et al., 2020), (BORBA et al., 2019) e (SEIBERT et al., 2019b), em interpretam que este conjunto de parâmetros representam a remoção/degradação de compostos aromáticos simples/conjugados, ácidos húmicos e fúlvicos (Abs. 254 nm), compostos de possíveis mineralização e degradação com cadeias longas de carbono (COT), e matéria orgânica coloidal e dissolvida (turbidez).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO (LAS)

O LAS foi caracterizado por parâmetros físico-químicos, e suas principais composições estão descritas na Tabela 1. Proveniente da decomposição de resíduos orgânicos, destaca-se a uma coloração intensa (marrom-escura), que pode ser induzida pela presença de substâncias húmicas, além de elevada turbidez devido à presença de sólidos que atenuam a capacidade de transferência de luz.

**Tabela 2:** Caracterização do lixiviado de aterro sanitário (LAS) *in natura*

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
pH	8,3	Escala de Sørensen
Temperatura	21,1	°C
Condutividade	6,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor	305	$\text{mg Pt-Co L}^{-1}$
Turbidez	93	NTU
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2420	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	450	$\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,18	-
Carbono Orgânico Total (COT)	945	$\text{mg C L}^{-1}$
Nitrogênio Total (NT)	431	$\text{mg N L}^{-1}$
Ferro Total (FT)	17	$\text{mg Fe L}^{-1}$
Absorbância em 254 nm	0,94	-

Valores de concentração elevada dos parâmetros da DQO e COT indica um LAS de alta carga orgânica, e a detecção em absorvância 254 nm pode apontar a presença de compostos aromáticos simples e conjugados. De acordo com a razão  $DBO_5/DQO$  podemos sugerir que o LAS se apresenta com um resíduo com baixa parcela de composto biodegradável. Compostos nitrogenados podem conduzir a uma toxicidade mais elevada do LAS, e o pH alcalino, presença de íons ferroso e alta condutividade, pode sugerir a presença de compostos inorgânicos.

De forma geral, podemos destacar que o LAS tem em suas características uma alta periculosidade agressiva ao meio ambiente e possivelmente a saúde pública, se não tratado e descartado de forma adequada. Dentro desta situação, se faz necessário o *start* desta pesquisa para o desenvolvimento de proposições de sistemas integrados de tratamento, reduzindo com isso os efeitos adversos da disposição final.

## 5.2 ESTUDOS PRELIMINARES DE ELETROCOAGULAÇÃO (EC)

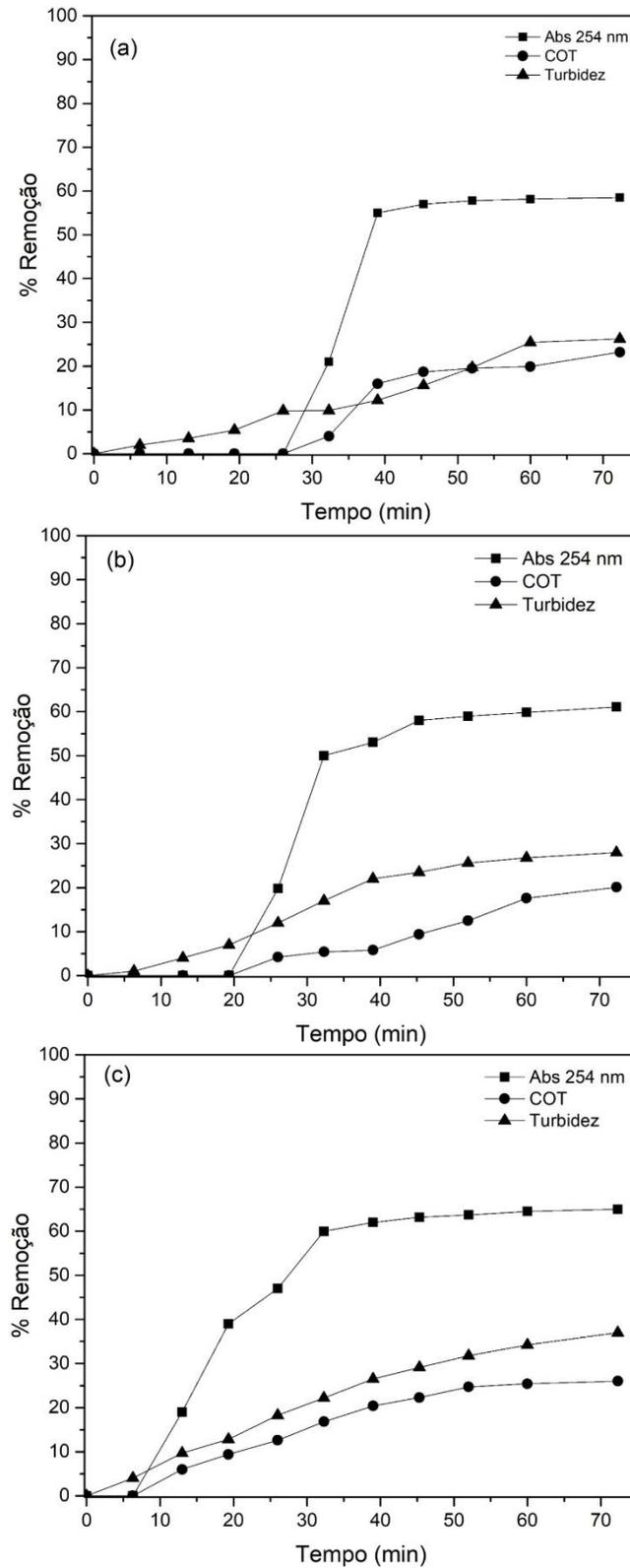
Para verificar a remoção dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e turbidez foram testadas as intensidades de corrente de 6, 10 e 14 A no processo de EC em tempo de eletrólise de até 72 min, conforme apresentado na Figura 6.

Na Fig. 6 a-c foram observados comportamentos e tendências semelhantes para a remoção dos parâmetros Abs 254 nm (~ 60%), COT (~ 17%) e turbidez (~ 25%) em tempo de eletrólise máximo de 72 min. No entanto, como a proposta é de um sistema integrado, partindo de uma remoção satisfatória de uma fração de compostos orgânicos e inorgânicos, foi definido a intensidade de corrente de 14 A (ver Fig. 6c) para satisfazer esta etapa no processo de EC, com tempo de eletrólise de 39 min.

Nesta etapa de pré-tratamento do processo de EC, foi possível observar a baixa e lenta degradação do COT, podendo ser atribuída há necessidade de um processo de oxidação para mineralização de compostos de cadeia longa e estruturada, que não são capazes de aglomerarem com a floculação (íons de ferro<sup>3+</sup>) para posterior decantação e/ou flotação.

Com a aplicação em 39 min do processo da EC no tratamento do LAS em 14 A (ver Fig. 6c) ocorreu um aumento da condutividade de 6 para 11  $ms\ cm^{-1}$ , pH de 8,3 a 9,9 e da temperatura de 21,8 para 24,9 °C (dados não mostrados) não sendo observados nenhuma deformação e/ou inconsistência na operação e aplicação do processo de EC.

**Figura 6:** Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de eletrólise de 72 min. Condições experimentais fixas: pH inicial de 8,3 e vazão de recirculação de  $200 \text{ mL min}^{-1}$ . Intensidade de Corrente de (a) 6 A, (b) 10 A e (c) 14 A.



### 5.3 TESTES EXPERIMENTAIS DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM BDD/AÇO E BDD/Al

Para avaliar o comportamento de um processo de eletro-oxidação (EO) como proposta inicial de tratamento do LAS, foram testadas as configurações de arranjos (ânodo/cátodo) BDD/Al e BDD/Aço, tendo em vista que a eficiência de remoção da tecnologia de EO depende fortemente da composição dos eletrodos.

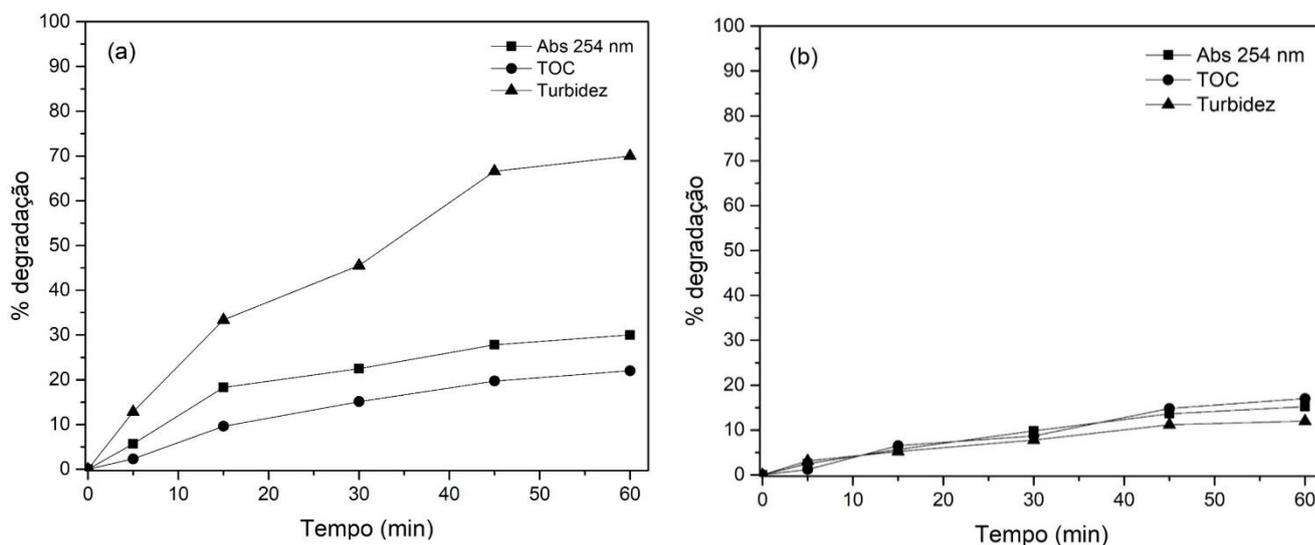
Na Figura 7, estão apresentados os perfis de degradação dos parâmetros da Abs. 254 nm, COT e turbidez para os processos BDD/Al e BDD/Aço. As porcentagens de remoção de Abs 254 nm e COT, apresentaram tendências semelhantes para BDD/Al e BDD/Aço, alcançando remoções de 30 e 15% e 22 e 17% respectivamente, indicando uma baixa degradação de compostos com anéis aromáticos, especialmente. Remoções significativas foram observadas para o parâmetro turbidez quando o cátodo de Al foi utilizado, representando respectivamente 70 e 12% da remoção.

Comparando os dois tipos arranjos, verificou-se que BDD/Al apresentou maior eficiência na remoção de todos os parâmetros do que quando se empregou BDD/Aço. Isso pode estar relacionado às maiores quantidades de  $Al^{3+}$  na solução devido a dissolução do material do cátodo, contribuindo com a complexação e precipitação de compostos orgânicos.

Estudos anteriores indicam que o coagulante do cátodo de alumínio é produzido devido à corrosão do eletrodo pelo hidróxido acumulado próximo ao cátodo após a eletrólise (MOUSSA et al., 2017).

Entretanto, as baixas remoções sugerem que a amostra de LAS possui quantidades elevadas de compostos orgânicos e inorgânicos, necessitando assim de um pré-tratamento por EC para degradar uma fração destes compostos e posteriormente aplicar o processo de oxidação com BDD/Al (melhor condição) com o intuito de mineralizar os compostos de cadeia longa e estruturada restantes.

**Figura 7:** Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de tratamento de 60 min. Condições experimentais fixas: pH inicial de 4,0. Intensidade de Corrente de 1 A. **(a)** BDD/Al, **(b)** BDD/Aço.



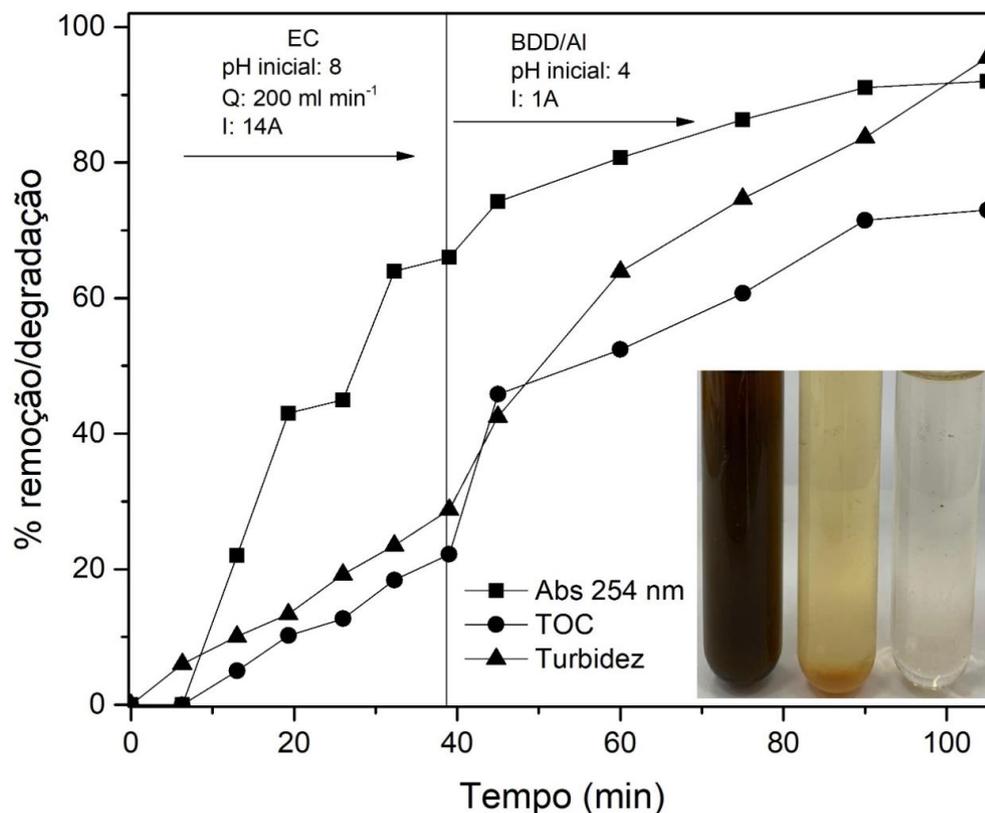
#### 5.4 SISTEMAS INTEGRADOS DE TRATAMENTO

De acordo com as melhores condições operacionais, novas análises foram realizadas para avaliar os perfis de degradação dos parâmetros da Abs. 254 nm, COT e turbidez para o processo integrado de EC → BDD/Al, conforme apresentado na Figura 8.

Altas porcentagens de remoção foram observadas durante os 104 minutos de processo integrado, com uma redução de 90% dos compostos aromáticos (Abs 254 nm), 73% do COT e 95% da turbidez. A alta eficiência do processo para remoção destes parâmetros também pode ser constatada ao se observar a foto das amostras do LAS *in natura*, após tratamento por EC e após integração EC → BDD/Al (ver Fig. 8).

A diminuição dos parâmetros pode estar diretamente relacionada a redução dos compostos orgânicos, substâncias húmicas, lignina, taninos e compostos aromáticos presentes no LAS nos valores pode ser utilizada para o monitoramento da remoção desses compostos do meio (DA COSTA et al., 2018).

**Figura 8:** Perfis das (%) remoções dos parâmetros Abs. 254 nm, COT e Turbidez, em função do tempo de tratamento.

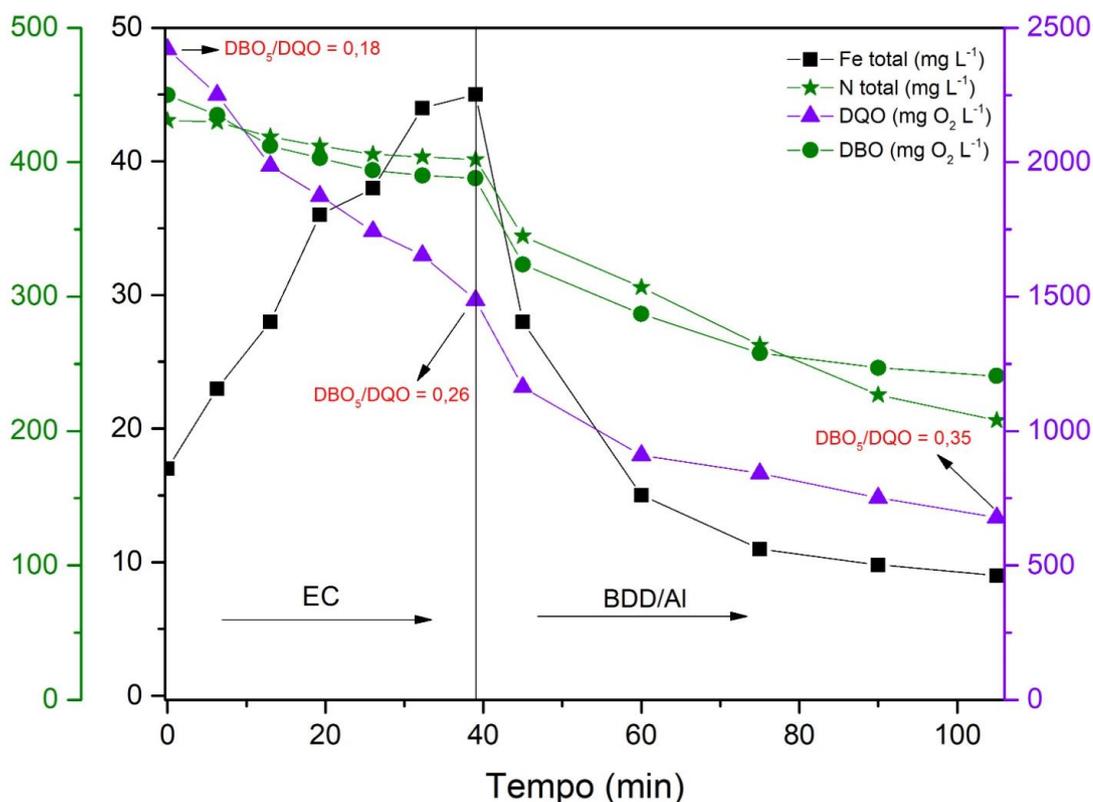


A Figura 9 apresenta os perfis de remoção dos parâmetros Fe total, N total, DQO e DBO em função do tempo de tratamento pelo processo integrado EC-BDD/Al.

Altas taxas de reação foram observadas no final do processo integrado, com uma redução de 25% de nitrogênio total e 10% de ferro, bem como uma redução de 55% e 30% de DBO<sub>5</sub> e DQO, respectivamente, melhorando assim a razão DBO<sub>5</sub>/DQO inicial do LAS (de 0,18 para 0,35). À medida que a razão DBO<sub>5</sub> / DQO inicial do LAS aumentou de 0,18 para 0,35, sugeriu que as condições de biodegradabilidade foram melhoradas.

As melhores condições de biodegradabilidade do LAS tratado pelo processo integrado EC+BDD/Al foram encontradas. Pode-se observar que o processo integrado apresentou alta eficiência na degradação e mineralização de compostos com anéis aromáticos, especialmente ácidos húmicos e CPEs, o que pode ser explicado pelo fato de que o tratamento preliminar por EC removeu uma fração específica de matéria orgânica, ocorrendo coagulação e remoção das partículas coloidais suspensa, enquanto os compostos orgânicos restantes foram oxidados pela EO.

**Figura 9:** Perfis de remoções dos parâmetros Fe total, N total, DQO e DBO, em função do tempo de tratamento.



### 5.5 TESTES DE TOXICIDADE

Foram realizados ensaios de toxicidade empregando o bioindicador *Artemia salina*. A mortalidade em seis diluições diferentes de amostras de LAS *in natura* e tratadas pelo processo de EC e processos integrados com BDD/Aço e BDD/Al, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 3:** Razão de mortalidade, valores médios de concentração letal ( $CL_{50}$ ) e intervalos de confiança (IC) de 95% do bioindicador *A. salina* expostos a diluições de 20 a 100% das amostras de LAS tratadas por EC e processos integrados BDD/Aço e BDD/Al.

Experimentos	Amostras	Mortalidade entre 30 indivíduos de <i>Artemia salina</i>					$CL_{50}$	CI 95%
		100%	80%	60%	40%	20%		
1	LAS <i>in natura</i>	30	30	30	27	15	20,00	-
2	EC	30	30	27	21	12	25,20	18-34
4	BDD/Aço	30	27	27	21	0	31,40	38-47
3	BDD/Al	30	26	23	17	0	54,40	34-44

*Artemia salina* é amplamente utilizada para avaliar a toxicidade do LAS, uma vez que este organismo vive em águas salgadas e tolera concentrações elevadas de sais, semelhantes aos presentes no LAS (SVENSSON et al., 2005).

A determinação da  $CL_{50}$  foi obtida através da taxa de mortalidade dos organismos em cada amostra (ver Tabela 2). Vale ressaltar que quanto maior o valor da  $CL_{50}$ , menores são os níveis de toxicidade.

Diluições acima de 80% das amostras de LAS *in natura* e após tratamento foram responsáveis por 100% da mortalidade dos organismos testados. No entanto, uma maior remoção de COT (ver Figura 8), menor intensidade e desaparecimento de compostos tóxicos detectados via CG-EM (ver Tabela 4) foram observados para o processo integrado EC+BDD/Al, devido a menor toxicidade média deste sistema:  $CL_{50}$  de 54%.

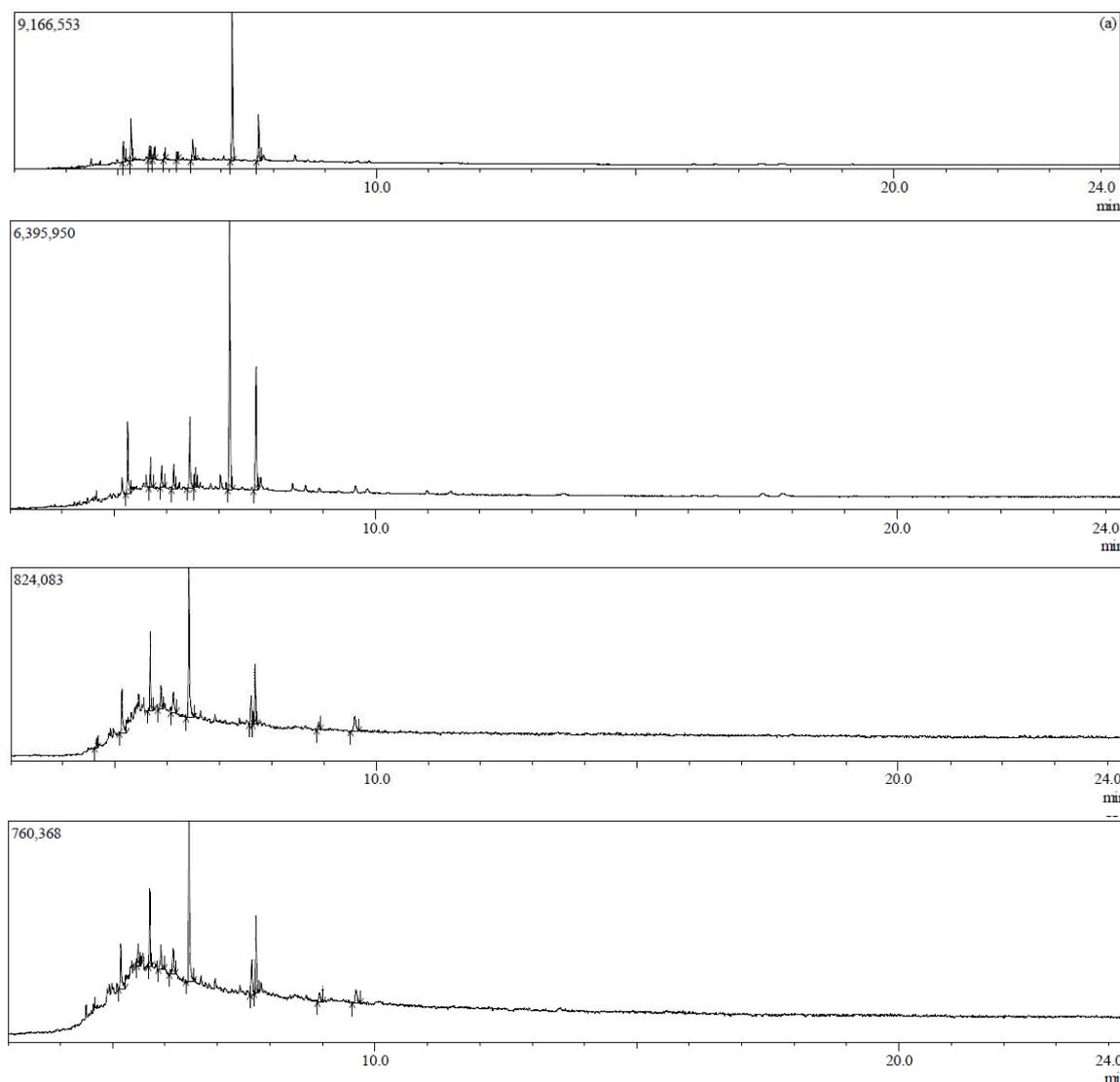
Os processos de eletrocoagulação como pré-tratamento visam reduzir a carga orgânica do LAS, bem como aumentar a oxidação eletroquímica (MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017). Tal afirmação se confirma neste trabalho, embora demonstre a necessidade da integração da EC com a eletro-oxidação para se alcançar melhores resultados. Os CPE estão entre os principais compostos que conferem toxicidade ao LAS e podem ser absorvidos pela matéria orgânica dissolvida (HE et al., 2009). Portanto, na medida em que a carga orgânica é degradada pela EC, os CPEs são liberados em solução, podendo conferir toxicidade às amostras mesmo após o tratamento. Devido a isso, para serem efetivamente degradados, os CPEs precisam ser oxidados, podendo ser por meio do  $\bullet$ OH gerado *in situ* durante o processo de eletro-oxidação com ânodo de BDD e cátodo de Al. Desta forma, as moléculas recalcitrantes são transformadas em cadeias mais simples e as condições de biodegradabilidade do LAS são ampliadas.

Uma redução eficiente da toxicidade foi observada nas amostras tratadas pelo processo integrado de EC  $\rightarrow$  BDD/Al para todas as diluições testadas (20-80%), atingindo uma  $CL_{50}$  de 43,26%. Assim, é possível observar que o processo de eletrocoagulação integrado a eletro-oxidação anódica é mais eficiente na redução da toxicidade em indivíduos de *Artemia salina* do que apenas o tratamento por EC.

## 5.6 IDENTIFICAÇÃO DE CPEs PRESENTES NO LAS

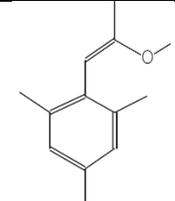
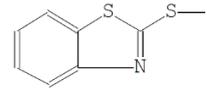
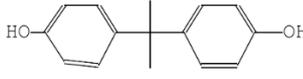
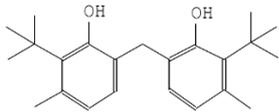
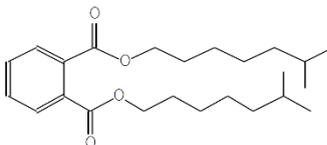
Foram realizadas análises via CG-EM buscando verificar a presença de possíveis CPEs nas amostras de LAS *in natura*, tratadas por EC e pelo processo integrado com BDD/Aço e BDD/Al. Os cromatogramas sobrepostos das amostras analisadas estão apresentados na Figura 10.

**Figura 10:** Cromatogramas das amostras de (a) LAS in natura, (b) EC 39 minutos pH natural e processos integrados com (c) BDD/Aço em pH inicial de 3,50 e (d) BDD/Al em pH inicial de 3,50, ambos na faixa de 1A.



Ao analisar os cromatogramas, percebe-se que com os 39 minutos de tratamento preliminar de EC sugere-se que há uma remoção dos compostos presentes no LAS, uma vez que ocorre a redução da intensidade em que são apresentados nos cromatogramas em relação a amostra *in natura*. Com 104 minutos do processo integrado EC → BDD/Aço e EC → BDD/Al, ocorre uma redução ainda mais significativa dos compostos, entretanto, ainda restando compostos orgânicos que não foram removidos e que podem estar associados a toxicidade residual do LAS tratado. Na Tabela 3 são apresentados os compostos presentes em maior quantidade no LAS *in natura*.

**Tabela 4:** Compostos presentes na amostra de LAS *in natura*, seus tempos de retenções, fórmulas moleculares, massa molar e estruturas.

Nome	Tr.	Fórmula molecular	Massa molar (g <sup>mol</sup> <sup>-1</sup> )	Estrutura molecular	Composto
benzeno, 2-(2-metoxi-1-propenil) - 1,3,5-trimetil	5.100	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190		A
benzotiazol, 2-(metiltio)	5.250	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS <sub>2</sub>	181		B
bisfenol A	6.445	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228		C
2,2'-metilenobis[6-(1,1-dimetiletil)-4-metil 1,2-ácido	7.210	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	340,5		D
benzenodicarb oxílico, éster diisooctílico	7.715	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390		E

A amostra de LAS *in natura* (ver Tabela 3) continha os compostos “A, B, C, D e E”, (Tr. 5.100, 5.250, 6.445, 7.210 e 7.715 min, respectivamente). O composto “A” faz parte de um grupo de hidrocarbonetos aromáticos, que são compostos caracterizados como sendo altamente tóxicos, persistentes e de difícil degradação. Provenientes de fontes como águas residuais de petróleo, fabricação de papel, impressão, tingimento, indústria química e automobilística (LIU et al., 2024). Possui potencial de causar diversos danos à saúde humana e animal, sendo classificado como cancerígeno, pode danificar a medula óssea, esgotar células na corrente sanguínea e, eventualmente, levar a um estado pré-leucêmico (NAVERÓN, 2024).

O composto “B” (Tr. 5.250 minutos), faz parte dos compostos organossulfurados. Podem ser provenientes de diferentes fontes, como produtos de borracha, plantas de produção farmacológica ou lixiviados de partículas finas de pneus de veículos (THOMAIDIS; ASIMAKOPOULOS; BLETSOU, 2012). Considerado um CPE presente em águas residuárias industriais provenientes da fabricação de produtos farmacológicos, agrícolas, estabilizadores na indústria fotográfica, inibidores de corrosão em detergentes e fluídos anticongelantes (SALINAS et al., 2017).

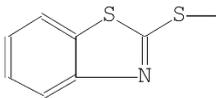
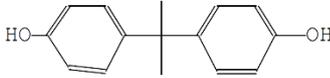
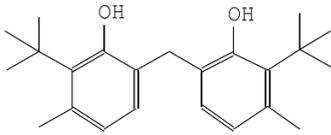
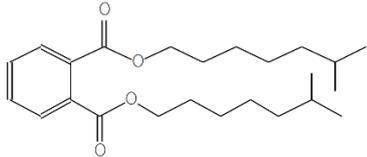
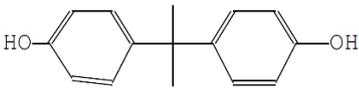
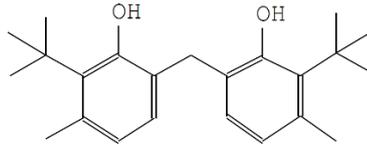
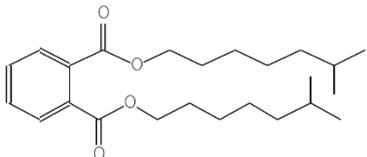
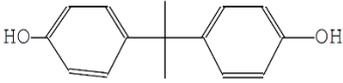
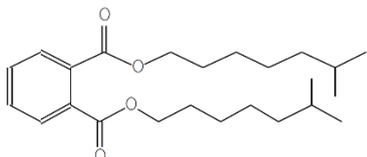
O composto "C" é um CPE considerado um desregulador endócrino químico pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2012). Mesmo em baixas concentrações é considerado altamente tóxico tanto para a saúde humana e animal quanto para os ecossistemas (SIRACUSA et al., 2018). Neste sentido, sua ingestão de forma inadequada pode interferir no sistema endócrino do corpo, causando efeitos adversos em animais e seres humanos, como problemas no desenvolvimento e nos sistemas reprodutivos masculinos e femininos, problemas cancerígenos, ansiedade, depressão, tireoide e obesidade, além de afetar negativamente as funções neurológicas e imunológicas (CANLE; FERNÁNDEZ PÉREZ; SANTABALLA, 2017). Um estudo de KURATA et al. (2008) relatou a presença de concentrações de bisfenol A em cerca de 13% das amostras analisadas de 38 aterros sanitários no Japão. SEIBERT et al. (2019) confirmou a presença deste composto em amostras de LAS através de uma solução padrão.

Os antioxidantes, sejam eles de origem natural (como as vitaminas A, C e E) ou sintética, fornecem proteção contra os efeitos danosos da oxidação e da deterioração (CHAI et al., 2023). Os antioxidantes sintéticos, em especial os antioxidantes fenólicos sintéticos são utilizados para diversas utilidades, incluindo produtos farmacêuticos, materiais odontológicos e itens de uso diário devido a sua relação custo-benefício e eficácia (XU et al., 2021). Um destes compostos está presente na amostra analisada, denominado composto "D" (Tr.7.21). Este antioxidante fenólico é amplamente utilizado na produção de embalagens plásticas, de alimentos e cosméticos ou como estabilizante em polímeros de estireno e possui potencial de bioacumulação, podendo ocasionar uma tendência cumulativa de sua concentração na biota. A presença destes compostos no LAS pode ser explicada pela utilização de embalagens plásticas para o descarte dos resíduos, visto que a composição do LAS está diretamente relacionada com a composição química e orgânica dos RSU e da matéria prima utilizada para seu descarte.

A análise CG-EM identificou ainda, a possível presença de ácidos graxos de cadeia longa, e ésteres de ácidos graxos, dentre eles, o composto "E". Este composto possui ação antioxidante, antimicrobiana, antiincrustante, anti-inflamatória e anticâncer (ROY, 2020).

Para avaliar a presença de compostos e subprodutos do tratamento, foram realizadas análises de CG-EM para as amostras provenientes dos processos de EC e sistemas integrados de EC-BDD/Aço e EC-BDD/Al, conforme apresentados na Tabela 4.

**Tabela 5:** Análise CG-EM da presença de compostos no LAS após EC e tratamentos pelos sistemas integrados (EC-BDD/Aço e EC-BDD/Al).

EC →	
 <p><b>B</b> Tr. 5.250 min benzotiazol, 2- (metiltio)</p>	 <p><b>C</b> Tr. 6.440 min bisfenol A</p>
 <p><b>D</b> Tr. 7.205 min 2,2'-metilenobis[6-(1,1-dimetiletil)-4-metil</p>	 <p><b>E</b> Tr. 7.710 min 1,2-ácido benzenodicarboxílico, éster diisooctílico</p>
EC-BDD/Aço →	
 <p><b>C</b> Tr. 6.415 min bisfenol A</p>	 <p><b>D</b> Tr. 7.605 min 2,2'-metilenobis[6-(1,1-dimetiletil)-4-metil</p>
 <p><b>E</b> Tr. 7.680 min 1,2-ácido benzenodicarboxílico, éster diisooctílico</p>	
EC-BDD/Al →	
 <p><b>C</b> Tr. 6.415 min bisfenol A</p>	 <p><b>E</b> Tr. 7.730 min 1,2-ácido benzenodicarboxílico, éster diisooctílico</p>

O processo de tratamento por EC removeu o composto “A” presente na amostra de LAS *in natura* (Tr. 5.100 min, ver Tabela 3), entretanto, não foi capaz de remover os compostos “B” (Tr. 5.250 min), “C” (Tr. 6.440 min), “D” (Tr. 7.205 min) e “E” (Tr. 7.710).

A permanência destes compostos após o tratamento do LAS por EC provavelmente está associada as suas características toxicas remanescentes. O processo integrado de EC → BDD/Aço demonstrou ineficaz na remoção dos compostos “C” (Tr. 6.415 min), “D” (Tr. 7.605 min) e “E” (Tr. 7.680 min). Isso pode estar associado as características recalcitrantes e de difícil biodegradação destes compostos.

Com a aplicação do tratamento via processo integrado e EC → BDD/Al, ocorreu a remoção dos compostos “A” (Tr. 5.100 min), “B” (Tr. 5.250 min) e “D” (Tr. 7.210 min), presentes na amostra de LAS *in natura* (ver Tabela 3). Os compostos “C” (Tr. 6.415 min) e “E” (Tr. 7.730 min) persistiram durante todos os processos aplicados, inclusive aplicando o processo integrado de EC-BDD/Al. O composto “C”, denominado bisfenol A, conforme já apresentado anteriormente, é considerado um CPE (USEPA, 2012) com alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, destacando suas características recalcitrantes.

Os grupos detectados representam CPE importantes, uma vez que o podem ser acumulados, causando efeitos adversos colocando em risco o ambiente e a saúde humana.

## 6 CONCLUSÃO

Dentro dos objetivos propostos nesta pesquisa, foi possível concluir que:

- Devido as características físico-químicas da composição LAS *in natura*, que todavia remetem a um resíduo de baixa fração de biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO = 0,18$ ), alta concentração de matéria orgânica, potencial tóxico demonstrado pelo bioindicador *Artemia salina* e presença de CPEs, se faz, de extrema necessidade o desenvolvimento de processos e/ou sistemas integrados de tratamento para a redução do elevado potencial de contaminação do LAS, se descartado em corpos hídricos e/ou solo de forma inadequada;
- Para satisfazer níveis eficiente de remoção de contaminantes e/ou poluentes é necessário o emprego de um sistema integrado, que neste estudo teve a melhor configuração, quando aplicado o processo da EC como pré-tratamento, com o objetivo de remoção primária da carga orgânica menos refratária, e posteriormente um polimento final (pós-tratamento), utilizando um processo de eletro-oxidação BDD/Al, sendo denominado de EC → BDD/Al;
- Somente a aplicação do sistema EC → BDD/Al teve eficiência suficiente para degradar CPEs, que persistiram na etapa de pré-tratamento (EC), indicando, contudo, a persistência de índice tóxicos, demonstrado pelo bioindicador *Artemia Salina*;
- Dentro disso, é possível verificar que a aplicação do sistema EC → BDD/Al, surge como uma alternativa de tratamento para a minimização dos impactos ambientais causados pelo LAS em corpos receptores.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 1275–1290, 1 dez. 2018.
- ALJABERI, F. Y. et al. Can electrocoagulation technology be integrated with wastewater treatment systems to improve treatment efficiency? **Environmental Research**, v. 214, p. 113890, 1 nov. 2022.
- ALMEIDA, I. DA S. DE. **Avaliação de toxicidade de efluentes industriais utilizando organismos de três níveis tróficos.**
- ASFAHA, Y. G.; TEKILE, A. K.; ZEWGE, F. Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100261, 1 out. 2021.
- BADERNA, D.; CALONI, F.; BENFENATI, E. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. **Environment International**, v. 122, p. 21–30, 2019.
- BEN MORDECHAY, E. et al. Fate of contaminants of emerging concern in the reclaimed wastewater-soil-plant continuum. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153574, 20 maio 2022.
- BISWAS, B.; GOEL, S. Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 302, p. 134709, 1 set. 2022.
- BORBA, F. H. et al. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 159–168, 1 abr. 2019.
- BOUHEZILA, F. et al. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 347–353, 3 out. 2011.
- BRIÃO, G. DE V. et al. Electrochemical processes for the treatment of contaminant-rich wastewater: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 355, p. 141884, 1 maio 2024.
- 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, 2009.
- CANLE, M.; FERNÁNDEZ PÉREZ, M. I.; SANTABALLA, J. A. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 6 Photocatalysis 2017. v. 6, p. 101–138, 1 ago. 2017.

- CARVAJAL-FLÓREZ, E.; SANTIAGO-ALONSO CARDONA-GALLO. Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 16, p. 15725–15753, 1 jun. 2019.
- CHAI, Y. et al. Developmental and neurobehavioral toxicity of 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol) (antioxidant AO2246) during the early life stage of zebrafish. **Science of The Total Environment**, v. 899, p. 166306, 15 nov. 2023.
- CHAUDHARY, N.; KHANUJA, M. 2 - Electrochemistry—Concepts and methodologies. Em: MARUCCIO, G.; NARANG, J. (Eds.). **Electrochemical Sensors**. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. [s.l.] Woodhead Publishing, 2022. p. 31–50.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 15 jul. 2004.
- CHEN, T. et al. Fate of contaminants of emerging concern in two wastewater treatment plants after retrofitting tertiary treatment for reduction of nitrogen discharge. **Environmental Research**, v. 249, p. 118344, 15 maio 2024.
- COSTA, J. M. Considerations on Electrochemical Technologies for Water Purification and Wastewater Treatment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 12, 2023.
- COSTA, J. M.; COSTA, J. G. D. R. D.; ALMEIDA NETO, A. F. D. Techniques of nickel(II) removal from electroplating industry wastewater: Overview and trends. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, 2022.
- DA COSTA, F. M. et al. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v. 76, p. 606–613, 1 jun. 2018.
- DE MELO FRANCO DOMINGOS, J. et al. Effect of the association of coagulation/flocculation, hydrodynamic cavitation, ozonation and activated carbon in landfill leachate treatment system. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 9502, 12 jun. 2023.
- DE, S.; HAZRA, T.; DUTTA, A. Application of integrated sequence of air stripping, coagulation flocculation, electrocoagulation and adsorption for sustainable treatment of municipal landfill leachate. **Cleaner Waste Systems**, v. 3, p. 100033, 1 dez. 2022.
- EMAMJOMEH, M. M. et al. Anodic oxidation of ciprofloxacin antibiotic and real pharmaceutical wastewater with Ti/PbO<sub>2</sub> electrocatalyst: Influencing factors and degradation pathways. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, 2024.
- ESPINOZA-CISTERNAS, C.; SALAZAR, R. Chapter 15 - Application of Electrochemical Processes for Treating Effluents From Landfill Leachate as Well as the Agro and Food

Industries. Em: MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SCIALDONE, O. (Eds.). **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2018. p. 393–419.

FERNANDES, A. et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 2015.

FUDALA-KSIAZEK, S.; PIERPAOLI, M.; LUCZKIEWICZ, A. Efficiency of landfill leachate treatment in a MBR/UF system combined with NF, with a special focus on phthalates and bisphenol A removal. **Waste Management**, v. 78, p. 94–103, 2018.

GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 9, p. 2379–2392, 2019.

GENETHLIOU, C. et al. Treatment of raw sanitary landfill leachate using a hybrid pilot-scale system comprising adsorption, electrocoagulation and biological process. **Journal of Environmental Management**, v. 330, p. 117129, 15 mar. 2023.

GUO, K. et al. **Radical Chemistry and Structural Relationships of PPCP Degradation by UV/Chlorine Treatment in Simulated Drinking Water**. research-article. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.7b02059>>. Acesso em: 19 jun. 2024.

GUO, Z. et al. Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150529, 1 fev. 2022.

HE, P.-J. et al. PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 17, p. 4928–4933, 2009.

KALMYKOVA, Y. et al. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1317–1328, 1 mar. 2013.

KAMARUDDIN, M. A. et al. Sanitary Landfill Operation and Management. Em: WANG, L. K.; WANG, M.-H. S.; HUNG, Y.-T. (Eds.). **Solid Waste Engineering and Management: Volume 1**. Handbook of Environmental Engineering. Cham: Springer International Publishing, 2021. p. 525–575.

KUNDU, A. et al. Critical review with science mapping on the latest pre-treatment technologies of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 336, p. 117727, 15 jun. 2023.

KURATA, Y.; ONO, Y.; ONO, Y. Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 10, n. 2, p. 144–152, 2008.

**Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado.** [s.l.] Cempre-Sp, 2010.

LUO, H. et al. Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. **Science of The Total Environment**, v. 703, p. 135468, 10 fev. 2020.

MA, D. et al. Efficient treatment of old landfill leachate by peroxodisulfate assisted electro-oxidation and electro-coagulation combined system. **Chemosphere**, v. 346, p. 140675, 1 jan. 2024.

MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, v. 69, p. 250–273, 1 nov. 2017.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, 2017.

NASRULLAH, M. et al. High performance electrocoagulation process in treating palm oil mill effluent using high current intensity application. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 208–217, 1 jan. 2019.

PAI, C.-W.; WANG, G.-S. Tratamento de PPCPs e formação de subprodutos de desinfecção em água potável através de processos de oxidação avançados: Comparação de UV, UV/Cloro e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 287, p. 132171, 1 jan. 2022.

PELLENZ, L. et al. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: A toxicity, genotoxicity and by products assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 264, p. 110473, 15 jun. 2020.

PREETHI et al. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: A review. **Environmental Pollution**, v. 341, p. 122842, 15 jan. 2024.

RAJU MADDELA, N. et al. Major contaminants of emerging concern in soils: a perspective on potential health risks. **RSC Advances**, v. 12, n. 20, p. 12396–12415, 2022.

REN, G. et al. Membrane electrodes for electrochemical advanced oxidation processes: Preparation, self-cleaning mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138907, 1 jan. 2023.

ROY, R. N. Bioactive natural derivatives of phthalate ester. **Critical Reviews in Biotechnology**, p. 913–929, 2020.

- SALINAS, D. A. et al. Oxidação catalítica de 2-(metiltio)-benzotiazol em titanatos alcalino-terrosos, ATiO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba). **Molecular Catalysis**, v. 438, p. 76–85, 1 set. 2017.
- SANDOVAL, M. A. et al. Contaminants of emerging concern: Occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in Latin America. **Environmental Pollution**, v. 345, p. 123397, 15 mar. 2024.
- SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 46–56, 2015.
- SCHIOPU, A.-M.; GAVRILESCU, M. Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 38, n. 12, p. 1101–1110, 2010.
- SEIBERT, D. et al. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: An intermediate products study. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 471–482, 15 set. 2019a.
- SEIBERT, D. et al. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: An intermediate products study. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 471–482, 15 set. 2019b.
- SEIBERT, D. et al. Presence of endocrine disrupting chemicals in sanitary landfill leachate, its treatment and degradation by Fenton based processes: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 131, p. 255–267, 1 nov. 2019c.
- SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of The Total Environment**, v. 748, p. 141527, 15 dez. 2020.
- SERDAREVIC, A. Landfill Leachate Management—Control and Treatment. **Lecture Notes in Networks and Systems**, v. 28, p. 618–632, 2018.
- SILLANPÄÄ, M.; SHESTAKOVA, M. Chapter 1 - Introduction. Em: SILLANPÄÄ, M.; SHESTAKOVA, M. (Eds.). **Electrochemical Water Treatment Methods**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2017. p. 1–46.
- SIMAZAKI, D. et al. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v. 76, p. 187–200, 1 jun. 2015.
- SIRACUSA, J. S. et al. Effects of bisphenol A and its analogs on reproductive health: A mini review. **Reproductive Toxicology**, v. 79, p. 96–123, 1 ago. 2018.

- SUN, S. et al. Pyrite-activated persulfate oxidation and biological denitrification for effluent of biological landfill leachate treatment system. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114290, 15 fev. 2022a.
- SUN, X. et al. Removing refractory organic matter from nanofiltration concentrated landfill leachate by electrooxidation combined with electrocoagulation: Characteristics and implication for leachate management. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102747, 1 jun. 2022b.
- SVENSSON, B.-M. et al. Artemia salina as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, n. 1–3, p. 309–321, 2005.
- ŠVORC, L. Determination of caffeine: A comprehensive review on electrochemical methods. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 4, p. 5755–5773, 2013.
- TENG, C. et al. Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during Fenton oxidation process using spectroscopic analyses. **Environmental Pollution**, v. 256, p. 113467, 1 jan. 2020.
- THOMAIDIS, N. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; BLETSOU, A. A. Emerging contaminants: A tutorial mini-review. **Global Nest Journal**, v. 14, n. 1, p. 72–79, 2012.
- THOMAS, N.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, 1 fev. 2021.
- XU, X. et al. Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action. **Food Chemistry**, v. 353, p. 129488, 15 ago. 2021.
- YAKAMERCAN, E. et al. Comprehensive understanding of electrochemical treatment systems combined with biological processes for wastewater remediation. **Environmental Pollution**, v. 330, p. 121680, 1 ago. 2023.
- ZHU, Y. et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, p. 117739, 15 out. 2019.