



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
DOCTORADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

ELAINE GURJÃO DE OLIVEIRA

**IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E AVALIAÇÃO DA
TOXICIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO “*IN NATURA*” E
TRATADO POR FENTON.**

CAMPINA GRANDE - PB

2019

ELAINE GURJÃO DE OLIVEIRA

**IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E AVALIAÇÃO DA
TOXICIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO “*IN NATURA*” E
TRATADO POR FENTON.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, na área de Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento as exigências regimentais necessárias para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental.

Orientador: **Dr. Valderi Duarte Leite**

CAMPINA GRANDE – PB

2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

O48i Oliveira, Elaine Gurjão de.
Identificação de compostos orgânicos e avaliação da toxicidade de lixiviado de aterro sanitário "*in natura*" e tratado por Fenton [manuscrito] / Elaine Gurjão de Oliveira. - 2019.
100 p. : il. colorido.
Digitado.
Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2019.
"Orientação : Prof. Dr. Valderi Duarte Leite , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Aterro sanitário. 2. Ecotoxicidade. 3. Processo oxidativo avançado. 4. Compostos recalcitrantes. I. Título
21. ed. CDD 628.3

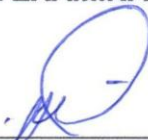
ELAINE GURJÃO DE OLIVEIRA

**IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E AVALIAÇÃO DA
TOXICIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO POR FENTON.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento as exigências regimentais necessárias para a obtenção do título de doutora em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 26 de abril de 2019.

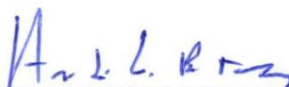
BANCA EXAMINADORA



Dr. Valderi Duarte Leite
Orientador - UEPB



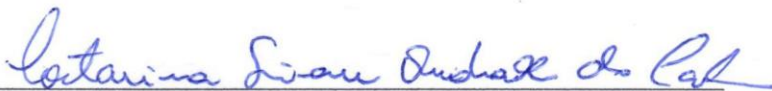
Dra. Viviana Maria Zanta
Examinadora Externa - UFBA



Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Externo - UFCG



Dra. Neyliane Costa de Souza
Examinadora Externa - UEPB



Dra. Catarina Simone Andrade do Canto
Examinadora Interna - UEPB

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar presente em minha vida, iluminando meus caminhos e me dando forças para seguir sempre em frente.

À minha família por todo o amor, educação, dedicação sempre, vocês são a minha base e meu porto seguro.

Ao meu noivo Cleber, pessoa que a vida escolheu para estar ao meu lado nos momentos bons ou ruins, pessoa que me acalma e diz que —tudo vai dar certo||, independente das circunstâncias.

Agradeço ao meu orientador, professor Valderi Duarte Leite, por ter me acolhido há sete anos atrás como bolsista de apoio técnico, por ter acreditado em mim e me incentivado a ingressar no PPGCTA, pela orientação, oportunidade, paciência e ensinamentos.

Ao professor Wilton, por toda a colaboração ao longo desses quatro anos. Sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho.

À banca examinadora composta pelos professores Viviana Maria Zanta, André Luiz Fiquene de Brito, Neyliane Costa de Souza e Catarina Simone Andrade do Canto, pela disponibilidade em participar deste trabalho e por todas as contribuições dadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Assim agradeço a CAPES.

Às amigas que a EXTRABES me deu. À Virginia, pela parceria de anos; à Fernanda, por tantos momentos compartilhados tanto no âmbito profissional quanto no pessoal; à Carla, Edilma e Raquel, por toda ajuda, apoio e amizade. Agradeço também à Eliane, quando tudo parecia perdido, você apareceu. Obrigada!!

À Wilza, não tenho nem palavras para te agradecer. Obrigada por ser calma nos momentos de tempestade, por todas as conversas, pelos incentivos, pelas risadas, por toda ajuda, por ser sempre presente, independentemente da situação. Obrigada pela sua amizade!!

À todos que colaboraram, direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho, meu muito obrigada!!!

À minha avó Edith (*in memoriam*),
que durante sua vida sempre torceu e
vibrou com a realização dos meus sonhos.

Aos meus pais, Adelson e Eulália,
aos meus irmãos Alinne e Martinho,
sem vocês eu não teria
chegado até aqui.

Dedico.

Que eu não me iluda com o ânimo e o vigor dos primeiros trechos,
porque chegará o dia em que os pés não terão tanta força
e se ferirão no caminho e se cansarão mais cedo...
Todavia, quando o cansaço houver, que eu não me desespere e
acredite que ainda terei forças para continuar.

Drummond

RESUMO

Lixiviado de aterro sanitário é um resíduo líquido complexo, de composição variada, caracterizando-se por apresentar elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos, recalcitrantes e altamente tóxicos. Devido ao seu alto potencial poluidor, os lixiviados devem ser tratados antes de seu lançamento. Processos oxidativos avançados, especificamente o processo Fenton, são considerados promissores para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, haja vista serem capazes de oxidar uma ampla gama de compostos de difícil degradação, mineralizando-os em CO₂, H₂O e íons inorgânicos ou tornando-os substâncias mais facilmente biodegradáveis. O presente estudo teve por objetivo avaliar a empregabilidade do processo Fenton no tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário metropolitano de João Pessoa, PB. O lixiviado, antes e após o tratamento, foi caracterizado através de parâmetros físico-químicos e identificação de compostos orgânicos usando CG-EM. Adicionalmente, testes de toxicidade foram empregados. Para determinar a toxicidade, foram realizados testes de inibição do consumo de oxigênio dissolvido e inibição na produção de biogás, bem como, ensaios de toxicidade aguda envolvendo *D. magna* e *L. sativa*. Foram obtidas remoções de 90% para cor, de 86% para DQO e 56% para Abs₂₅₄ no processo Fenton, com pH 2,0, concentrações de ferro de 12 g.L⁻¹ e razão [H₂O₂]:[Fe²⁺] igual a 9. Identificou-se 43 compostos orgânicos nas amostras de lixiviado “*in natura*” e no efluente Fenton, dos quais, 63% foram removidos pelo processo oxidativo e 15 compostos foram identificados como subprodutos da oxidação, estando presentes no efluente Fenton. Através da realização dos ensaios de toxicidade, observou-se efeitos de toxicidade em todos os organismos-teste avaliados quando empregadas amostras de lixiviado “*in natura*”. O processo Fenton foi considerado eficiente na redução da toxicidade a organismos aeróbios, não sendo observadas reduções de TCO em nenhuma das proporções avaliadas. Quanto à toxicidade a organismos anaeróbios, os resultados do teste de BMP mostraram reduções significativas quanto ao potencial tóxico do lixiviado após o tratamento oxidativo, apenas na proporção de 10% do efluente Fenton níveis de inibição acima de 50% na produção de biogás em relação ao controle, ao final de 70 dias, foram observados. Para o microcrustáceo *D. magna*, apesar de apresentar uma redução na toxicidade (a amostra tratada foi três vezes menos tóxica que a amostra “*in natura*”), o efluente do processo Fenton é classificado como levemente tóxico (CE₅₀ 21,96). Os resultados indicaram ainda fitotoxicidade em *L. sativa*, quando expostas a baixas concentrações do lixiviado tratado (25%), uma inibição acima de 58% foi observada, reafirmando o potencial tóxico do lixiviado mesmo após o tratamento oxidativo. Os resultados indicam que o tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo Fenton mesmo apresentando elevadas eficiências de remoções dos parâmetros físico-químicos, não produziu um efluente atóxico para todos os organismos-teste.

PALAVRAS – CHAVE: compostos recalcitrantes, ecotoxicidade, organismos-teste, processo oxidativo avançado.

ABSTRACT

Landfill leachate is a complex liquid residue of varied composition, characterized by high concentrations of organic and inorganic compounds, recalcitrant and highly toxic. Because of their high polluting potential, leachates must be treated prior to their release. Advanced oxidative processes, specifically the Fenton process, are considered promising for the treatment of landfill leachate, since they are capable of oxidizing a wide range of compounds of difficult degradation by mineralizing them in CO₂, H₂O and inorganic ions or by making them more readily biodegradable substances. The present study aimed to evaluate the employability of the Fenton process in the treatment of leachate from the metropolitan sanitary landfill of. The leachate, before and after treatment, was characterized by physical-chemical parameters and identification of organic compounds using GC-MS. In addition, toxicity tests were used. To determine the toxicity, tests were carried out to inhibit dissolved oxygen consumption and inhibition in biogas production, as well as acute toxicity tests involving *D. magna* and *L. sativa*. Removals of 90% for color, 86% for COD and 56% for Abs₂₅₄ were obtained in the Fenton process, pH 2.0, iron concentrations of 12 gL⁻¹ and ratio [H₂O₂]: [Fe²⁺] equal to 9. Inorganic leachate and Fenton effluent samples were identified as being 43 organic compounds, of which 63% were removed by the oxidative process and 15 compounds were identified as by-products of the oxidation, being present in the Fenton effluent. By toxicity testing, toxicity effects were observed on all test organisms evaluated when using "in natura" leachate samples. The Fenton process was considered efficient in reducing toxicity to aerobic organisms, with no TCO reductions observed in any of the evaluated ratios. As for toxicity to anaerobic organisms, the results of the BMP test showed significant reductions in the toxic potential of the leachate after the oxidative treatment, only in the proportion of 10% of the Fenton effluent levels of inhibition above 50% in the biogas production in relation to the control, at the end of 70 days, were observed. For microcrustacean *D. magna*, although it shows a reduction in toxicity (the treated sample was three times less toxic than the "in natura" sample), the effluent from the Fenton process is classified as slightly toxic (EC₅₀ 21,96). The results indicated a phytotoxicity in *L. sativa*, when exposed to low concentrations of treated leachate (25%), an inhibition above 58% was observed, reaffirming the toxic potential of the leachate even after oxidative treatment. The results indicate that the treatment of landfill leachate by Fenton process even with high removal efficiencies of physico-chemical parameters did not produce a non-toxic effluent for all test organisms.

KEYWORDS: recalcitrant compounds, ecotoxicity, test organisms, advanced oxidative process.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos de lixiviados gerados em aterros sanitários no Brasil. 18	
Tabela 2. Caracterização do lixiviado produzido em função da idade dos resíduos. 20	20
Tabela 3. Tipos de processos oxidativos avançados..... 27	27
Tabela 4. Tratamentos de lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo Fenton. 29	29
Tabela 5. Classificação da toxicidade por meio do valor de CE50..... 32	32
Tabela 6. Condições operacionais adotadas no processo Fenton. 36	36
Tabela 7. Parâmetros utilizados para caracterização do lixiviado “in natura” e tratado. 37	37
Tabela 8. Volumes utilizados nos testes de produção de biogás para as amostras de lixiviado de aterro sanitário “in natura” 41	41
Tabela 9. Condições do teste de toxicidade utilizando <i>D. magna</i> como organismo teste..... 44	44
Tabela 10. Condições do teste de toxicidade com plântulas de <i>L. sativa</i> 45	45
Tabela 11. Caracterização química do lixiviado de aterro sanitário “in natura” e tratado. 47	47
Tabela 12. Compostos orgânicos identificados por CG-EM no lixiviado de aterro sanitário antes e após o tratamento Fenton, cuja similaridade encontrada foi $\geq 50\%$ 51	51
Tabela 13. Volume de biogás produzido para diferentes concentrações de lixiviado antes e após o tratamento Fenton..... 60	60
Tabela 14. Matéria orgânica metabolizada no teste de toxicidade 61	61
Tabela 15. Toxicidade a organismos aeróbios avaliada por meio da taxa de consumo de oxigênio antes e depois da adição de lixiviado “in natura” e tratado por Fenton..... 63	63
Tabela 16. Resultados dos ensaios de toxicidade em <i>D. magna</i> para o lixiviado “in natura” após 48 h de exposição. 66	66
Tabela 17. Resultados dos ensaios de toxicidade em <i>D. magna</i> para o efluente Fenton após 48 h de exposição. 67	67
Tabela 18. Crescimento médio das plântulas de <i>L. sativa</i> expostas a diferentes concentrações de lixiviado “in natura” e tratado..... 70	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. ELL das amostras de lixiviado de aterro sanitário “in natura” e após tratamento Fenton.....	39
Figura 2. Representação esquemática do reator utilizado no ensaio de toxicidade anaeróbia.....	41
Figura 3. Toxicidade a organismos anaeróbios, expressa sob a forma de comparação do volume de biogás produzido com relação ao controle, expostos a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário “in natura”.....	58
Figura 4. Toxicidade a organismos anaeróbios, expressa sob a forma de comparação do volume de biogás produzido com relação ao controle, expostos a diferentes concentrações de lixiviado após o tratamento Fenton. -----	60
Figura 5. Respirograma do lixiviado “in natura”. -----	62
Figura 6. Respirograma do efluente Fenton. -----	62
Figura 7. Taxa de consumo de oxigênio em função da proporção de lixiviado utilizada.-----	64
Figura 8. Toxicidade em <i>D. magna</i> para “lixiviado “in natura”(A) e efluente Fenton (B) após 48 h de exposição.....	68
Figura 9. Toxicidade aguda, expressa sob a forma de comparação percentual com relação ao controle. Percentual de inibição de germinação em <i>L. sativa</i> exposta a diferentes concentrações do lixiviado “in natura” e tratado-----	69
Figura 10. Percentual de inibição do crescimento radicular em <i>L. sativa</i> exposta a diferentes concentrações do lixiviado “in natura” e tratado-----	70

ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
Ab _{S254}	Absorbância em 254
AGV	Ácidos graxos voláteis
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade total
BMP	Teste bioquímico de potencial de metano
CE ₅₀	Concentração efetiva que causa efeito tóxico a 50% dos organismos teste
CEO	Concentração de efeito observado
CG	Cromatografia gasosa
CR	Crescimento radicular
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio (em cinco dias)
DQO	Demanda química de oxigênio
ELL	Extração líquido líquido
EM	Espectrometria de massa
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitário
Flb	Fração lentamente biodegradável
Frb	Fração rapidamente biodegradável
LI	Lixiviado “ <i>in natura</i> ”
EF	Efluente do processo Fenton
ICR	Inibição do crescimento radicular
NIST	National institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
NTK	Nitrogênio total kjeldalh
OD	Oxigênio dissolvido
POA	Processo oxidativo avançado
QSARS	Modelos de relação quantitativa estrutura/atividade
rpm	Rotações por minuto
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos

STV	Sólidos totais voláteis
TCO	Taxa de consumo de oxigênio
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V _i	Volume de inóculo
V _s	Volume de substrato

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	14
2.0	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos Específicos.....	16
3.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Lixiviado de aterro sanitário.....	17
3.2	Compostos orgânicos presentes em lixiviado de aterro sanitário.....	20
3.3	Impactos dos lixiviados de aterro sanitário no meio ambiente.....	22
3.4	Tratamentos de lixiviado de aterro sanitário.....	24
3.5	Processos oxidativos avançados.....	25
3.5.1	Processo Fenton.....	27
3.6	Fundamentos gerais de toxicidade.....	30
3.7	Avaliação da toxicidade de lixiviado de aterro sanitário.....	33
4.0	MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1	Local de realização da pesquisa	35
4.2	Lixiviado de aterro sanitário.....	35
4.3	Condições operacionais aplicadas ao processo Fenton.....	35
4.4	Caracterização do lixiviado de aterro sanitário “in natura” e tratado por Fenton.....	37
4.4.1	Caracterização físico-química de lixiviado de aterro sanitário.....	37
4.4.2	Caracterização qualitativa dos compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário.....	37
4.4.2.1	Extração líquido-líquido dos compostos orgânicos.....	37
4.4.2.2	Identificação dos compostos orgânicos.....	38
4.5	Ensaio de toxicidade.....	40
4.5.1	Ensaio de toxicidade anaeróbia.....	40
4.5.2	Ensaio de toxicidade aeróbia.....	42
4.5.3	Ensaio de toxicidade aguda.....	43
4.5.3.1	Ensaio de toxicidade utilizando <i>Daphnia magna</i>	43
4.5.3.2	Ensaio de toxicidade utilizando <i>Lactuca sativa</i>	44
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	Caracterização físico-química do lixiviado “in natura” e tratado.....	47
5.2	Caracterização qualitativa dos compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário antes e após o processo Fenton.....	49
5.3	Ensaio de Toxicidade.....	57
5.3.1	Ensaio de toxicidade anaeróbia.....	57
5.3.2	Ensaio de toxicidade aeróbia.....	60
5.3.3	Ensaio de toxicidade aguda.....	65
5.3.3.1	Ensaio de toxicidade utilizando <i>Daphnia magna</i>	65
5.3.3.2	Ensaio de toxicidade utilizando <i>Lactuca sativa</i>	68
6.0	CONCLUSÕES.....	72

REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICES.....	84

1. INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento das atividades humanas e a adoção de novos padrões de consumo levaram a um rápido aumento da quantidade e variedade dos resíduos sólidos produzidos. Apesar do desenvolvimento de políticas públicas visando a recuperação desses resíduos (logística reversa, reciclagem, compostagem) a disposição em aterros sanitários ainda é o principal método de destinação final dos resíduos na maioria dos países (MOJIRI et al., 2016). A disposição de resíduos em aterro sanitário gera subprodutos com fortes impactos ambientais, como as emissões de gases de efeito estufa e produção de lixiviado de aterro sanitário (FERRAZ et al., 2016).

O lixiviado de aterro sanitário é um resíduo líquido com elevado poder de contaminação, formado a partir da decomposição dos resíduos aterrados, das águas infiltradas nas células do aterro e do teor de água inerente aos resíduos (QIN et al., 2016). Suas características variam de acordo com as condições atuantes no aterro: tipos e grau de decomposição dos resíduos, do clima, da idade do aterro, da profundidade da célula de aterramento, do tipo de operação entre outros fatores (CAMPOS et al., 2013).

Em geral, os lixiviados apresentam concentração elevada de matéria orgânica (biodegradável e refratária), elevada concentração de nitrogênio amoniacal, baixa relação C/N, bem como significativas quantidades de metais pesados (OULEGO et al., 2016; YUAN et al., 2016). Além desses, muitos compostos orgânicos têm sido comumente identificados em lixiviados de aterros sanitários tais como ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, aminas, benzenos clorados, cetonas, compostos alifáticos, ftalatos, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos e pesticidas (SCANDELAI et al., 2017; CHOU et al., 2015; RIGOBELLO et al., 2015). Em virtude de tais características e do impacto que possam vir a causar tanto a saúde quanto ao meio ambiente, métodos eficazes de tratamento devem ser empregados antes de seu descarte final.

Várias tecnologias vêm sendo estudadas e empregadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, que podem compreender processos físicos, químicos e/ou biológicos. Em virtude do seu baixo custo, os processos biológicos são mais comumente empregados. Contudo, devido à baixa biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário e à presença de compostos tóxicos e recalcitrantes, os processos biológicos apresentam algumas limitações (KLAUCK et al., 2015; RENOUE et al., 2008).

Nesse contexto, os processos físico-químicos, especificamente os processos de oxidação avançada (POAs) representam uma técnica de tratamento para esse tipo de efluente.

Os POA_s são processos de oxidação rápida e não seletiva que fazem uso de espécies químicas altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas, possibilitando a degradação de compostos que não podem ser removidos por processos biológicos (MECOZZI et al., 2006).

No POA, os compostos orgânicos são degradados em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (PIGNATELLO et al., 2006). São sistemas altamente eficazes, possibilitando a redução da concentração de poluentes e a melhoria da biodegradabilidade do efluente. No entanto, o uso dessas tecnologias para a degradação de compostos recalcitrantes nem sempre resultam em uma mineralização completa, podendo formar compostos intermediários que podem ser tão ou até mais tóxicos do que o efluente inicial (RIZZO, 2011).

Conventionalmente, a avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento é realizada através da determinação de parâmetros físico-químicos, os quais são insuficientes para determinar os riscos ambientais e a saúde humana, uma vez que não avaliam a interação entre os contaminantes e a biota. Como também, não possibilitam determinar a presença de compostos de baixo peso molecular. Neste caso, ensaios toxicológicos são essenciais para avaliação da qualidade e toxicidade dos efluentes.

Nestes ensaios, são avaliados os efeitos causados ao organismo-teste, pela sua exposição a várias concentrações do efluente ou da substância potencialmente tóxica a ser testada, por períodos determinados de tempo. São avaliados: a) os efeitos agudos, onde se observa letalidade e imobilidade; b) os efeitos crônicos, em que se observam alterações no crescimento, reprodução e sobrevivência e c) os efeitos genotóxicos.

Nesse contexto, este trabalho de tese buscou avaliar a eficiência do processo Fenton na tratabilidade do lixiviado proveniente do aterro sanitário de João Pessoa-PB. Foram realizadas caracterizações físico-químicas, identificação de compostos orgânicos por CG-EM e ensaios de toxicidade aplicando-se diferentes organismos-teste. Diante da escassez de literatura com relação a identificação de compostos orgânicos no lixiviado em estudo, bem com, a associação destes com a toxicidade, este trabalho possibilitou uma caracterização mais completa do lixiviado, possibilitando auxiliar na escolha de um sistema de tratamento futuro que seja mais adequado ao mesmo.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Identificar os compostos orgânicos e avaliar a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário antes e após a aplicação de processo Fenton.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar físico-quimicamente o lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado por processo Fenton.
- Aplicar POA-Fenton para remover toxicidade em lixiviado de aterro sanitário.
- Identificar os compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário antes e após o tratamento Fenton.
- Avaliar os efeitos de inibição/toxicidade do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado por processo Fenton à plantas, crustáceos e bactérias.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado de aterro sanitário é um resíduo líquido gerado a partir da decomposição da fração orgânica dos resíduos depositados no aterro, da água que infiltra e percola nas células dos aterro, somado a materiais que são extraídos da massa de resíduos (YAO, 2017; ZHANG et al., 2013, MORAVIA et al., 2011).

Consiste em uma mistura complexa de poluentes, cujas características dependem de uma série de fatores como a composição de resíduos aterrados, processos biológicos e químicos que ocorrem no interior das células durante a degradação dos resíduos, o grau de decomposição desses resíduos, da idade e do tipo de operação do aterro, além de fatores climáticos, com umidade, precipitação (MORAVIA et al., 2011; RENOUE et al., 2008; KJELDEN et al., 2002).

Caracterizam-se por apresentar elevadas quantidade de matéria orgânica (biodegradável ou refratária), elevada concentração de nitrogênio amoniacal, metais pesados, poluentes emergentes e compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (YUAN et al., 2016; OULEGO et al., 2016; SUN et al, 2015; FELICI et al., 2013; CONTRERA et al., 2013). Além desses, tem sido relatada a presença compostos orgânicos tóxicos, como compostos clorados, aromáticos, fenólicos, ftalatos e pesticidas em lixiviados de aterros sanitários (REIS et al., 2017; SCANDELAI et al., 2015; TURKI et al., 2013).

No entanto, os lixiviados provenientes de aterros sanitários apresentam uma mesma composição basal composta por quatro grupo de poluentes. De acordo com Kjeldsen et al., (2002), os poluentes presentes nos lixiviados provenientes de aterro sanitário são divididos em:

- Matéria orgânica dissolvida: consiste de uma variedade de compostos como ácidos, álcoois, ácidos graxos voláteis e compostos refratários como ácidos fúlvicos e húmicos;
- Macrocomponentes inorgânicos: cálcio, magnésio, sódio, potássio, amônia, ferro, manganês, cloretos, sulfatos e bicarbonatos;
- Metais pesados: cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco;

- Compostos orgânicos xenobióticos: incluem hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, hidrocarbonetos alifáticos clorados, pesticidas e plastificantes geralmente presentes em baixas concentrações.

Na Tabela 1 são apresentadas a caracterização de lixiviados gerados em aterros sanitários no Brasil, com diferentes períodos de operação (12 a 43 anos de operação). Os valores de pH observados encontram-se entre 8,0 e 8,4. A matéria orgânica carbonácea, expressa sob a forma de DBO_5 e DQO , é de $113 - 3788,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2576,0 - 4750,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A concentração de nitrogênio também apresentou variações nos diferentes aterros, com valores de nitrogênio amoniacal e total entre $1040,0 - 1582,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1187,0 - 2444,0 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos de lixiviados gerados em aterros sanitários no Brasil.

Parâmetros	Cachoeira	Muribeca (PE)	Gramacho (RJ)	Londrina (PR)	Belo	João
	Paulista (SP)				Horizonte (MG)	Pessoa (PB)
Tempo de Operação (2019)	13 anos	31 anos	38 anos	41 anos	44 anos	16 anos
pH	8,2	8,2	8,0	8,4	8,2	7,9
DBO_5 ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	397,4	2788,0	361,0	159,0	113,0	7021,0
DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	3552,2	4750,0	2767,0	2973,0	2576,0	19672,0
Nitrogênio Total (mg.L^{-1})	2444,7	-	1187,0	1135,0	1201,0	2383,0
Nitrogênio Amoniacal (mg.L^{-1})	1582,3	1492,0	1547,0	1040,0	1079,0	2177,0
Fósforo Total (mg.L^{-1})	2,1	11,3	33,0	3,0	10,0	11,2
ST (mg.L^{-1})	6035,0	11878,0	10396,0	7203,0	-	21794,0
STV (mg.L^{-1})	5003,0	2940,0	2128,0	-	-	6261,0
STF (mg.L^{-1})	1032,0	7005,0	-	-	-	15533,0

DBO₅: Demanda bioquímica de oxigênio; **DQO:** demanda química de oxigênio; **ST:** sólidos totais; **STV:** sólidos totais voláteis; **STF:** sólidos totais fixos.

Fonte: Adaptado de Leite et al. (2018); Cavalcanti et al. (2013); Felici et al. (2013); Lange e Amaral (2009); Amaral et al. (2008).

Em relação à qualidade do lixiviado dos aterros sanitários observa-se que varia consideravelmente ao longo do tempo e pode ser categorizada em função da idade ou tempo

de operação do aterro ou, mais precisamente, em função das fases de degradação dos resíduos aterrados (MOHAMMAD-PAJOOH et al., 2016; RENOUE et al., 2008).

Mohammad-Pajooch et al. (2016) afirmam que as fases de degradação são caracterizadas por mudanças nas concentrações dos principais contaminantes (principalmente orgânicos, nitrogênio e metais pesados) e na produção e qualidade do gás.

A decomposição dos resíduos aterrados ocorre por vias aeróbia e anaeróbia. Segundo Castilho Jr et al. (2003), a decomposição aeróbia é curta (aproximadamente um mês) ou enquanto estiver oxigênio no interior da célula do aterro. Após essa fase, predomina a degradação anaeróbia dos resíduos. De acordo com a fase de degradação anaeróbia, os aterros sanitários podem ser classificados em três tipos, segundo Reichert (1999):

- a) Aterros jovens: onde predomina a fase ácida, com geração de ácidos graxos voláteis e alta carga orgânica.
- b) Aterros velhos: onde predomina a fase metanogênica, com a geração de gás metano, pH levemente alcalino e níveis mais baixos nas concentrações de lixiviado.
- c) Aterros estabilizados: onde predomina a fase de maturação e as emissões de gases são diminuídas até valores insignificantes.

Renou et al. (2008) ressaltam que o tempo de operação do aterro sanitário influencia nas características do lixiviado, principalmente em decorrência da fase de degradação dos resíduos sólidos aterrados. A relação DBO_5/DQO é indicativa do grau de biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário e pode ser associada com a idade do lixiviado e o tempo de operação do aterro sanitário, sendo que a biodegradabilidade tende a decrescer com o aumento do tempo de operação do aterro sanitário, de modo que aterros maduros apresentam relação DBO_5/DQO menor que 0,2, enquanto para aterros em operação recente essa relação DBO_5/DQO está maior que 0,4 (EL-FADEL et al., 2002).

Chian e Dewalle (1976) analisaram amostras de lixiviados de diferentes aterros sanitários localizados nos Estados Unidos e, relacionou-as à idade de operação dos aterros. Os resultados apresentados na Tabela 2 indicam a baixa biodegradabilidade dos lixiviados de aterros antigos ($DBO_5/DQO < 0,1$), além de elevadas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos (componentes de difícil biodegradação).

Tabela 2. Caracterização do lixiviado produzido em função da idade dos resíduos.

Parâmetro	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<5	5 – 10	>10
pH	6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DQO (mg.L⁻¹)	>10000	4000 – 10000	<4000
DBO₅/DQO	>0,3	0,1 – 0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80% de ácidos graxos voláteis	5 – 30% de ácidos graxos voláteis + ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: Renou et al., (2008).

Lixiviados oriundos de aterros com poucos anos de operação apresentam elevada fração orgânica de peso molecular relativamente baixo, como ácidos orgânicos voláteis, elevados valores de DQO, DBO₅, carbono orgânico total (COT) e DBO₅/DQO (KAMARUDDIN et al., 2015). Por outro lado, lixiviados de aterros velhos, são caracterizados por uma demanda química de oxigênio (DQO) relativamente baixa, pH levemente básico, baixa biodegradabilidade (BOD₅/DQO), elevadas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos e de nitrogênio amoniacal, oriundos da decomposição anaeróbica dos resíduos (LI et al., 2010; BASHIR et al., 2011; KAMARUDDIN et al., 2015).

3.2. Compostos orgânicos presentes em lixiviado de aterro sanitário.

Os lixiviados de aterro sanitário são comumente caracterizados pela presença de elevadas concentrações de matéria orgânica e compostos nitrogenados. No entanto, a busca por tecnologias de tratamento mais eficazes têm levado a uma caracterização mais complexa dos lixiviados. Estudos de caracterização relatam a presença de compostos orgânicos de baixa e média polaridade em lixiviado do aterro sanitário, como aldeídos, álcoois, cetonas, ftalatos, ácidos carboxílicos, fenóis, entre outros (ZHOU et al., 2017; RIGOBELLO et al., 2015; STRELAU et al., 2009).

Zhou et al. (2017), identificaram 73 compostos orgânicos em lixiviado proveniente de aterro sanitário localizado na China. Foram identificados 6 alcanos e 6 olefinas, 6 hidrocarbonetos aromáticos, 1 hidrocarboneto clorado, 2 nitrilos, 4 hidroxibenzeno, 6 ácidos, 12 ésteres, 8 álcoois, 1 aldeído, 9 cetonas, 9 amidas e grandes quantidades de compostos

aromáticos, tais como pireno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, ftalato de dimetilo, 2-tiolpropanoato de etilo, ftalato de di-isobutilo, entre outros. Dentre os compostos, foram identificados dois desreguladores endócrinos, o dimetil ftalato e ftalato de dibutilo.

Caracterizando o lixiviado proveniente de aterro na Tunísia, Turki et al. (2013), identificaram 12 compostos orgânicos: 1-2-difenilciclobutano, 2- 4 Bisfenol, 4 metilfenol antraceno, Butilftalato: DBP, 4 fenilciclohexano, 1-2 ácido benzenodicarboxico, Bis (2-metoxietil) ester: DMEP, 2-Clorociclo-hexanol, naftaleno, Mono (2-etil-hexil ester 1,2- ácido benzenodicarboxico, colestanol.

No Brasil, a caracterização de lixiviados de aterro sanitário através da identificação de compostos orgânicos é recente e poucos foram os trabalhos desenvolvidos. Um dos primeiros estudos relatados na literatura foi desenvolvido por Nascimento Filho et al. (2001), os quais, empregando processo de extração em fase sólida, identificaram 18 compostos orgânicos pertencentes a diferentes funções químicas, são eles: ácido ciclohexano carboxílico, hexahidro azepinona, ácido fenil acético, hidrato de terpinol, terpenediol, acetoxilinalol, ácido benzenopropanóico, ácido metil éster noninóico, trimetil-ciclohexano carboxaldeído, N-etil-fenil acetamida, benzosixazola, benzenosulfonamida, benzotiazolona, isobutil ftalato, C4-purina-dihidro-diona, Bisfenol A, diaza-dicetocil-tetradecano e dioctil adipato.

Em estudos posteriores, Strelau et al. (2009) avaliaram diferentes métodos de extração de compostos orgânicos (extração líquido-líquido, ultrassom/liofilização e extração em fase sólida com resina catiônica XAD- 4) utilizando cinco solventes (acetona, metanol, hexano, diclorometano e acetato de etila) presentes no lixiviado do aterro sanitário da cidade de Biguaçu, Santa Catarina. De acordo com os autores, a metodologia mais adequada para a extração de compostos orgânicos de lixiviados de aterro sanitário é a líquido-líquido utilizando-se o acetato de etila e o diclorometano como solvente. Foram identificados 26 compostos (Canfora; 4-metil-1-(1-metiletil) 3-1ciclohexenol; α ,4-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol, Decahidro -1,4 α ,dimetil-7-(1-metiletil)- [1S(1 α ,4 α ,7 α ,8 α) naftaleno; Decahidro-1,6-dimetil-4-(1-metiletil) naftaleno; 6-acetil-2,5-dihidroxi-1,4-naftoquinona; 3(4H)-Phenanthrene; 4a,4b,5,6,7,8, 8a,9,10, 10a -decahydro-4b,8,8-trimethyl-, [4aS-(4a α , 4b α ,8a α ,10a α)]; 2,2-dietil-4-Pentenamide; Decahidro- α , α ,4 α -trimetil-8-metileno-, [2R-(2 α ,4 α ,8 α)]-2-Naftaleno metanol; 7,9-di-terc-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona; 2-Metil-2-hidroxi-decalin-4 α -Ácido carboxílico, 2,4 α - lactona-2-metil-2hidroxi; Hexasulfido dipentametenethiuram; Ácido heptadecanoico, ester 9-metil, metil éster; Acetato de 2,6,6 Trimetil-9-1 undecenol; Ácido 2-(2-metoxietoxi)-5-(2,2-dimetilpropanoamino) Benzóico; Bis (2-etilhexil) ftalato; Bis[5-metil-2-(1-

metiletil)ciclohexil] - cloreto fósforo; Esqualeno; Nonacosano; HenTriacontano; 2,3-epoxy-, (2á,3á,5á)-colestano; Estigmasterol; Ácido 3-formoxi 12-cetocolânico; Tetradecametil cicloheptasiloxano; Octadecametil, ciclonoasiloxano e Eicosametil, ciclodecasiloxane.

Rigobello et al. (2015) identificaram no lixiviado proveniente do aterro sanitário de Maringá-PR um número relativamente grande de compostos orgânicos, como ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, fenóis, amidas, aminas e pesticidas. Dentre os compostos identificados, alguns foram provenientes da decomposição da matéria orgânica natural, como os álcoois, fenóis, compostos carbonílicos e ácidos graxos de baixo peso molecular. No entanto, compostos considerados persistentes no meio ambiente, carcinogênicos e desreguladores endócrinos como o 4-metil-fenol, bisfenol A e os pesticidas atrazina e hexazinona também foram encontrados.

Dando continuidade aos estudos realizados no aterro de Maringá-PR, Scandelai et al. (2017) detectaram, por CG-EM, 39 compostos orgânicos em amostras de lixiviado por CG-EM, antes e após tratamento com O₃, O₃/TiO₂ e O₃/ZnO. Dessa totalidade, 28 compostos foram identificados no lixiviado “*in natura*” pertencentes a pertencer a vários grupos químicos, tais como álcoois, cetonas, fenóis, aminas, ácidos carboxílicos, ftalatos e pesticidas. Os autores avaliaram ainda a empregabilidade de três tipos de POAs (O₃, O₃/TiO₂, e O₃/ZnO). Os sistemas foram eficientes na remoção de vários compostos orgânicos oxigenados, como compostos fenólicos, carboxílicos, cetonas. No entanto, os sistemas foram ineficientes quanto a remoção de compostos como com maior massa molar e cadeias aromáticas, como os pesticidas atrazina e hexazinona.

Em estudo desenvolvido por Reis et al. (2017) com lixiviado do Aterro Sanitário de Macaúbas, localizado no município de Sabará, MG, cerca de cem compostos orgânicos foram identificados por CG-EM, entre eles 2-Cloro-4-fluorobenzenotiol, bisfenol A, 4-metilfenol, 1,2,3-ciclohexanotriol, estireno, benzaldeido, fenantreno, 4-terc-butilfenol, 5-metilciclohexanol, 2-metil-fenol, entre outros. Parte desses compostos, o correspondente a 86 compostos, foram removidos por sistemas de tratamento biológico empregando reatores de membrana. Dentre os compostos removidos, destacam-se o fenol, 4-terc-butilfenol, 2-metilfenol e o Bisfenol A. Dezenove compostos persistiram após tratamento, conferindo certo grau de toxicidade ao efluente.

3.3. Impactos dos Lixiviados de Aterro Sanitário no Meio Ambiente

As elevadas concentrações de contaminantes em lixiviados de aterros sanitários e sua composição complexa faz desse tipo de efluente uma importante fonte de contaminação

ambiental (LACONI et al., 2011), principalmente dos solos e das águas superficiais e subterrâneas.

Para Kjeldsen et al. (2002), a poluição das águas superficiais e subterrâneas é o impacto ambiental mais grave proveniente dos lixiviados de aterros sanitários. Nagarajan et al. (2012) corroboram com essa afirmação ao atestar a influência da percolação de lixiviados de aterros sanitários nas águas subterrâneas em uma área próxima à um aterro na Índia. Foi observada alterações nas concentrações dos principais parâmetros, afetando a qualidade das águas e as possibilidades de uso das mesmas.

Um dos impactos observados quando ocorre o lançamento de lixiviado de aterro sanitário em corpo hídrico é a depleção na concentração de oxigênio dissolvido, levando à instabilidade dos seres aeróbios presentes no meio. Adicionalmente, o aporte de nutrientes presentes nos lixiviados, como o nitrogênio e fósforo, intensificam o processo de eutrofização; além de que, os lixiviados apresentam em sua composição uma diversidade de substâncias químicas que podem ser tóxicas ou bioacumulativas na cadeia alimentar, comprometendo a qualidade do ecossistema e dos organismos que o compõe.

Outros estudos demonstram efeitos adversos no solo, mesmo a distâncias superiores a 100m do local de contaminação, assim como alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da área de descarga dos lixiviados (KJELDSEN et al., 2002; BAUN et al., 2004).

Gworek et al. (2016) afirmam que a poluição ambiental por metais pesados é um dos elementos mais perigosos da contaminação e é particularmente perigosa para a saúde humana, sendo os lixiviados de aterros sanitários, fontes potenciais de poluição das águas subterrâneas, do solo e das plantas por metais pesados.

A formação de lixiviados de aterro sanitário é consequência dos processos de degradação orgânica presentes no atual sistema de aterramento de resíduos. Sua composição química de elevada complexidade, faz com que o mesmo seja um potencial poluidor do meio ambiente acarretando diversos impactos ao meio ambiente. Diante disso, torna-se imperativo o tratamento desses efluentes para evitar o comprometimento da qualidade ambiental e da saúde pública. A caracterização do lixiviado permite, além de avaliar o potencial poluidor dos mesmos, eleger e adotar as melhores opções de tratamento, visando a prevenção e mitigação de eventuais problemas associados ao lançamento em corpos aquáticos.

3.4 Tratamento de Lixiviados de aterro sanitário

As características intrínsecas ao lixiviado de aterro sanitário (Tabela 1) conferem ao mesmo um certo grau de toxicidade, inviabilizando seu lançamento “*in natura*” em corpos hídricos. Em virtude dos impactos ambientais que possa vir a ocasionar, é imprescindível que o lixiviado de aterro sanitário seja tratado antes do seu descarte no meio ambiente. Os métodos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário são comumente classificados em três grandes grupos: transferência de lixiviado, por meio da recirculação do lixiviado na própria célula do aterro ou através do tratamento combinado com esgoto doméstico; processos de biodegradação aeróbio e anaeróbio e métodos físico-químicos.

Em termos de custo e eficiência, os processos de tratamentos biológicos predominam quando comparados com outros processos, por produzirem efluentes de boa qualidade, possibilitarem a remoção de material orgânico e nitrogenado, serem processos simples, de baixo custo. Além disso, por meio de processos biológicos, o nitrogênio presente no lixiviado pode ser transformado em N_2 , o que significa que a remoção foi verdadeira sem poluição secundária (SUN et al., 2015; WANG et al., 2015). Entretanto, quando aplicado ao tratamento de lixiviados mais estabilizados, caracterizados pela baixa relação DBO_5/DQO e concentrações elevadas de substâncias recalcitrantes, este tipo de tratamento torna-se ineficiente, sendo indicados os processos físico-químicos (RENOU et al., 2008).

A baixa biodegradabilidade comum a lixiviados provenientes de aterros com longo período de operação é discutida como sendo um dos principais problemas na aplicação de tratamentos convencionais para a degradação da matéria orgânica presente no lixiviado, dificultando o seu tratamento biológico.

Os tratamentos biológicos são eficazes na remoção de matéria orgânica nos estágios iniciais (de lixiviados jovens) quando a relação DBO_5/DQO é maior que 0,4, mas são ineficientes para o tratamento de lixiviados estabilizados, que apresentam baixa biodegradabilidade, a presença de substâncias tóxicas para o microrganismo e a disponibilidade limitada de nutrientes necessários para o crescimento microbiano (LI et al., 1999; KURNIAWAN et al., 2006; RENOU et al., 2008)

Técnicas variadas de tratamento físico-químicos envolvendo processos de adsorção, coagulação e floculação, separação por membrana, processos oxidativos avançados, remoção de nitrogênio por air stripping, têm sido amplamente utilizadas para o tratamento de lixiviados devido às suas vantagens: elevada eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante,

menor espaço requerido para instalação, menor sensibilidade à temperatura, e maior resistência à agentes tóxicos (SUN et al., 2015).

Dentre os métodos mencionados, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se destacado devido à possibilidade de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes no lixiviado, podendo resultar na sua completa mineralização (OULEGO et al., 2016).

3.5 Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POAs) são processos redox capazes de produzir mudanças na estrutura química de uma grande diversidade de compostos orgânicos. Baseiam-se na formação espécies altamente reativas e não-seletivas, como radical hidroxila (OH•), radical superóxido (O₂•), radical hidroperóxido (O₂H•) e radical peróxi (ROO), capazes de degradar os compostos orgânicos em CO₂, H₂O, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação (PIGNATELLO et al., 2006).

Três níveis de degradação podem ser desencadeados a partir da aplicação do POA: degradação primária, resultando na alteração da estrutura do composto facilitando a remoção por outros processos, como por exemplo, o biológico; degradação intermediária, decomposição dos compostos, reduzindo sua toxicidade; ou degradação final, obtendo a mineralização de compostos orgânicos (COVINICH et al., 2014).

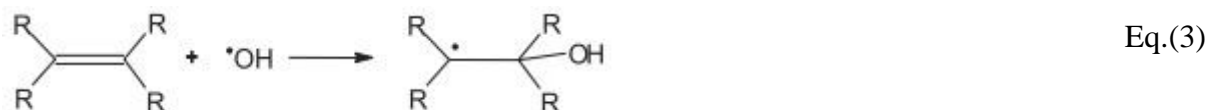
O radical hidroxila, quando comparado aos demais oxidantes, se sobressai em termos de eficiência de destruição de poluentes orgânicos, devido ao alto poder oxidante (E °=+2,8 V a 25 ° C) e baixa seletividade (KLAUCK et al., 2017).

A forma pela qual os radicais atacam moléculas orgânicas ocorre de maneira rápida e indiscriminada de acordo com três mecanismos básicos: adição eletrofílica; abstração do átomo de hidrogênio e transferência eletrônica (JIANG et al., 2013; LEGRINI et al., 1993).

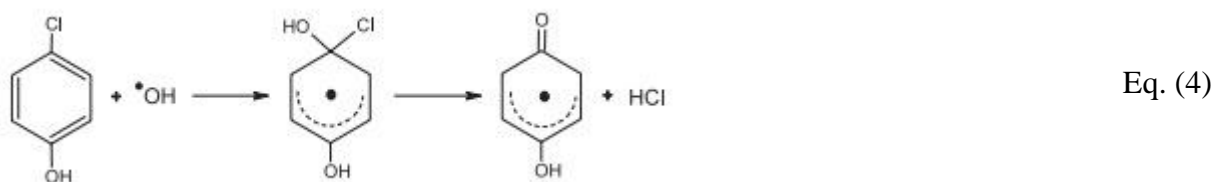
No processo de abstração de hidrogênio, os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos, gerando radicais orgânicos (Eq. 1). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Eq. 2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos (MATAVOS-ARAMYAN et al., 2017; FIORESE et al., 2014).



No mecanismo de adição eletrofílica, o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) atua como um agente eletrofílico atacando os elétrons π (π) de hidrocarbonetos insaturados e anéis aromáticos, resultando na formação de radicais orgânicos, desencadeando uma série de reações radicalares (Eq. 3) (FIORESE et al., 2014).



Se tratando de um radical com elevado poder de oxidação (2,8 eV), o radical hidroxila atua hora como agente eletrofílico hora nucleofílico. Em casos específicos, nos quais ocorre a reação de adição eletrofílica em anéis aromáticos, o radical hidroxila pode causar desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (MATAVOS-ARAMYAN et al., 2017).



A adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio podem ser inibidas pela presença de grupos fortemente eletronegativos (compostos clorados, por exemplo) presentes no composto orgânico. Nesse caso, predominam os processos de transferência eletrônica, no qual o radical ataca o composto orgânico formando o radical $\text{RX}\cdot$ que proporciona a degradação do contaminante (Eq. 5) (LEGRINE et al., 1993).



Os POAs são classificados de acordo com a fase reativa (homogênea e heterogêneas) ou métodos de geração de radicais hidroxila (químico, eletroquímico, sonoquímico e fotoquímico). A classificação de POAs com base na fonte usada para a geração de radicais hidroxila é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons Ultrassom H ₂ O ₂ /Ultrassom H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV
	Sem Irradiação H ₂ O ₂ /O ₃ O ₃ /HO ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV Foto Eletro-Fenton
	Sem Irradiação Eletro-Fenton

Fonte: Pignatello et al., (2006).

Dentre os processos oxidativos avançados apresentados na Tabela 3, destaca-se o processo Fenton a ser utilizado na presente pesquisa.

3.5.1 Processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

A reação de oxidação Fenton foi descrita pela primeira vez em 1894 por Henry J. Fenton, o qual observou que o H₂O₂ podia ativar-se na presença de Fe²⁺ para oxidar ácido tartárico, ácido málico e outros compostos orgânicos (FENTON, 1984). O processo Fenton baseia-se na transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio e íon ferroso, que atua como um catalisador homogêneo, produzindo radicais hidroxila (OH•) (Eq. 06), capazes de degradar compostos orgânicos (HARBER e WEISS, 1934). A reação Fenton pode ser descrita conforme a Eq. 06.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar os íons Fe²⁺ como mostrado na equação 07:

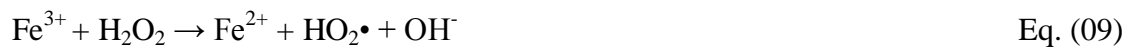


Os íons férricos gerados podem ser reduzidos pela reação com excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íons ferrosos e mais radicais como mostrado na Eq. (08).

Essa reação, denominada de Fenton-like, ocorre mais lentamente do que a reação Fenton, e permite que Fe^{2+} seja regenerado em um mecanismo cíclico eficaz. Além da regeneração de íons ferrosos, radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) são produzidos (SYCHEY e ISAK, 1995).



Além da Eq. (08), as equações abaixo (Eq. 09,10,11) estão envolvidas no processo de Fenton, representando as etapas limitantes do processo (BABUPONNUSAMI, MUTHUKUMAR, 2014):



Reações radical-radical ou reações peróxido de hidrogênio - reação radical também estão envolvidas no processo Fenton:



Na ausência ou presença de qualquer molécula orgânica a ser oxidada, a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água ocorrem de acordo com a Eq. (16) (PIGNATELLO et al., 2006):



As principais vantagens associadas ao Processo Fenton são a fácil aplicabilidade, uma vez que a geração dos radicais oxidantes ocorre a pressão e temperatura ambiente; devido à rápida reação entre ferro e H_2O_2 , a ativação de H_2O_2 e a geração subsequente de OH^- são

concluídas no menor tempo de reação entre todos os outros POAs; baixo custo de implantação; o uso de reagentes baratos e fáceis de manusear (ferro e H_2O_2) tornam o processo de Fenton econômico e praticamente viável. Além disso, o Fe (II) é abundante e não-tóxico, o peróxido de hidrogênio é fácil de manusear e ambientalmente benigno; a energia não é necessária para ativação de H_2O_2 (RIBEIRO et al., 2015; BOKARE et al., 2014; POURAN et al., 2014; LAK et al. 2012; BAUTISTA et al., 2008).

No entanto, uma desvantagem associada ao processo Fenton é o fato da sua eficiência de degradação está diretamente associada ao pH. O pH ótimo encontra-se na faixa de 2,0-3,0, valores fora desse intervalo resultam na diminuição da quantidade de radicais hidroxila gerados; favorece a precipitação do ferro; impossibilita a interação entre o ferro e o peróxido; e reduz o potencial de oxidação dos radicais $OH\cdot$ (POURAN et al., 2014).

Em virtude das vantagens associadas ao processo Fenton, o mesmo é amplamente aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário, proporcionando elevadas remoções de matéria orgânica de difícil degradação e possibilitando aumento da biodegradabilidade. A Tabela 4 apresenta alguns estudos que foram realizados visando a remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de diferentes aterros de resíduos por meio do processo Fenton.

Tabela 4. Tratamentos de lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo Fenton.

Aterro	LI (mg.L⁻¹)	Condições experimentais	Eficiência de remoção	Fonte
Wuhan (China)	DQO=3424,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:12 pH=3,0 TR=120 min	DQO=63%	Zhang et al., (2013)
Belo Horizonte (Minas Gerais)	DQO=2879,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:5 pH=3,8 TR=28 min	DQO=63%	Moravia et al., (2013)
Gramacho (Rio de Janeiro)	DQO=3332,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:5 pH=4,0 TR=60 min Continua	DQO=63%	Cheibub et al., (2014)
Aterro	LI (mg.L⁻¹)	Condições experimentais	Eficiência de remoção	Fonte
Eslovênia	DQO=1086 COD=440	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:10 pH=3,0	DQO=83% COD=68%	Kalciková et al., (2015)

		TR=30 min		
Gericinó (Rio de Janeiro)	DQO=1515,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:5	DQO=68%	Lima et al., (2017).
	COT=555,0	pH=3,0	COT=71%	
	Abs ₂₅₄ =14,0	TR: 60 min	Abs ₂₅₄ =91%	
Seropédica (Rio de Janeiro)	DQO=1962,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:5	DQO=53%	Costa et al., (2018)
	COT=674,0	pH=3,0	COT=53%	
	Abs ₂₅₄ = 13,9	TR: 60 min	Abs ₂₅₄ =43%	
João Pessoa (Paraíba)	DQO=17988,0	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:9	DQO=87%	Dantas et al., (2019)
	COD=1221,0	pH=3,0	COD=74%	
	TR: 30 min			

LI: lixiviado "in natura"; DQO: demanda química de oxigênio; COD: carbono orgânico dissolvido; COT: carbono orgânico total; TR: tempo de reação.

Conforme apresentado na Tabela 4, o processo Fenton quando aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário promove uma redução na descarga de poluentes (parâmetros físico-químicos) e melhora a biodegradabilidade do efluente, servindo como pré-tratamento para sistemas biológicos ou mesmo como etapa única de tratamento. No entanto, o uso dessa tecnologia para a degradação de compostos orgânicos complexos nem sempre resultam em uma mineralização completa levando à formação de compostos intermediários que podem ser tanto ou até mais tóxicos do que o efluente inicial (KLAUCK et al., 2017; WANG et al., 2016; RIZZO, 2011).

3.6 Fundamentos Gerais de Toxicidade

A avaliação de parâmetros físico-químicos não é suficiente para determinar os riscos ambientais que podem estar associados ao lançamento de efluentes contaminados, uma vez que não são capazes de retratar a interação entre os contaminantes e a biota ou seus efeitos sobre ela. Desse modo, a utilização de ensaios de toxicidade pode ser considerada uma ferramenta complementar à avaliação físico-química considerando os parâmetros tradicionais, uma vez que esses testes biológicos mostram diretamente os efeitos sobre organismos (BUDI et al., 2016).

No Brasil, os testes de toxicidade são previstos pela Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). De acordo com essa resolução, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos presentes no corpo receptor.

Para se avaliar o potencial tóxico, devem ser realizados ensaios ecotoxicológicos utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

Assim, os testes de toxicidade podem ser definidos como ensaios biológicos, realizados sob condições experimentais controladas, cujo objetivo é determinar a toxicidade de uma determinada substância (SOBRERO e RONCO, 2004). Consiste na exposição de organismos vivos a diferentes concentrações de uma substância química e subsequente observação dos efeitos no comportamento e sobrevivência desses organismos; possibilitando estabelecer em qual concentração a substância apresenta efeitos nocivos (GHOSH et al., 2017).

Para a realização dos testes de toxicidade, algumas considerações devem ser observadas: o teste deve ser amplamente aceito pela comunidade científica; completamente eficiente; deve ser padronizado e realizado de acordo com uma metodologia já definida; deve ser quantificável, através de interpolação gráfica, análises estatísticas ou através de outros métodos de avaliação quantitativa; deve ter alguma capacidade preditiva para organismos semelhantes; os dados devem ser úteis para auxiliar na avaliação de risco; deve ser econômico e de fácil execução; deve ser sensível e realista para detectar e medir o efeito adverso (RAND, 1995).

Os testes de toxicidade diferem principalmente quanto ao tempo de exposição do organismo teste ao agente ou substância a ser testada. Desse modo, podem ser classificados em agudos ou crônicos (WIECZERZAK; NAMIEŚNIK; KUDŁAK, 2016). Os testes de toxicidade aguda têm por objetivo mensurar a capacidade de determinadas substâncias químicas ou amostras ambientais, de causar efeitos deletérios sobre os organismos teste, durante um curto período de tempo (24 a 96 h) de exposição em relação ao período de vida do organismo-teste (HERNANDO et al., 2005).

Os resultados no teste de toxicidade aguda são avaliados através da Concentração Letal Mediana (CL_{50}), que corresponde a concentração da substância tóxica responsável por provocar a mortalidade de 50% dos organismos teste; ou através da Concentração Efetiva Mediana (CE_{50}), relacionada a concentração da substância que causa imobilidade a 50% dos organismos teste (BRASIL, 2011).

De acordo com Tankes et al. (1999), os resultados de toxicidade por meio da CE_{50} podem ser classificados conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação da toxicidade por meio do valor de CE_{50} .

Valor de CE_{50}	Classificação da toxicidade
<1	Muito tóxica
1-10	Moderadamente tóxica
10-100	Levemente tóxica
>100	Não tóxica

Fonte: Tankes et al., (1999).

Nos testes de toxicidade crônica, os efeitos adversos da exposição dos organismos teste a concentrações subletais, ou seja, concentrações que permitem a sobrevivência dos organismos, mas que afetam suas funções biológicas (reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação) são avaliados por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo teste (WIECZERZAK, NAMIEŚNIK, KUDŁAK, 2016). Nestes testes, os resultados são expressos em Concentração de Efeito Não Observado (CENO), que corresponde a maior concentração da substância tóxica que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, nas condições de teste; e Concentração de Efeito Observado (CEO) que está relacionada a menor concentração do agente tóxico, que causa efeito deletério (BRASIL, 2011).

Diversas espécies podem ser empregadas nos testes de toxicidade. No entanto, para que um organismo seja considerado adequado, é necessário que o mesmo apresente sensibilidade a diversos agentes químicos, seletividade constante e elevada aos contaminantes, significativa representatividade ecológica, elevadas disponibilidade e abundância, baixa variabilidade genética, fácil cultivo e adaptação às condições de laboratório (RAND, 1995).

Quanto ao número de organismos selecionados, não existe apenas uma espécie que atenda a todos os requisitos para todos os ecossistemas, desse modo, a avaliação da toxicidade não deve ser realizada por ensaio de espécie única. Recomenda-se o uso de um conjunto de bioensaios envolvendo organismos que representam diferentes níveis tróficos, pois, permitem avaliar a toxicidade através de diferentes modos de ação e sensibilidade (BUDI et al., 2016; THOMAS et al., 2009; COTMAN et al., 2004).

Considerando-se os critérios acima, como facilidade de obtenção e execução e as diferenças de sensibilidade e respostas frente à exposição a misturas complexas, como é o caso do lixiviado de aterro sanitário, foram realizados neste trabalho bioensaios com planta, crustáceo e bactérias.

3.7 Avaliação da Toxicidade de Lixiviado de Aterro Sanitário.

Estudos avaliando a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado por processos oxidativos avançados são reportados na literatura.

Costa et al. (2018), avaliaram a toxicidade do lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton, proveniente dos aterros de Seropédica e Gramacho, localizados no estado do Rio de Janeiro, Brasil. Foram avaliados a biodegradabilidade, através do teste de Zahn-Wellens e testes de toxicidade aguda utilizando como organismo teste a *Aliivibrio fischeri*. A biodegradabilidade dos lixiviados foi melhorada pelos processos Fenton, havendo aumento de 89% (Seropédica) e 69% (Gramacho). Em termos de toxicidade, o lixiviado do aterro de Seropédica apresentou alta toxicidade ($CE_{50} = 33\%$). Após o processo Fenton, valores de CE_{50} de 81% foram observados. No caso da toxicidade do lixiviado de Gramacho, o valor CE_{50} do lixiviado “*in natura*” foi de 13%, enquanto que após o Fenton, valores correspondentes a 54% foram obtidos. De acordo com os autores, o processo Fenton é uma técnica eficiente em termos de aumentar a biodegradabilidade e reduzir a toxicidade do lixiviado.

Fernandes et al. (2018) utilizaram bioensaios com *Daphnia magna* para avaliar a toxicidade aguda de lixiviado proveniente de um aterro sanitário localizado em Portugal, antes e após o tratamento eletroquímico. O lixiviado não tratado foi muito tóxico para as *Daphnias*, com CE_{50} próximo de 1,0. Após o tratamento, a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário foi significativamente reduzida, com uma diminuição da toxicidade aguda para *Daphnia magna* de 59%. Além disso, após o tratamento a concentração de DQO estava abaixo do limite de lançamento em corpos hídricos estabelecidos pela legislação local (150 mg.L^{-1}) e o índice de biodegradabilidade (DBO_5/DQO) foi de 0,84. Esses parâmetros são, respectivamente, critérios legais para o lançamento direto de lixiviado e índice de estabilidade aceito. No entanto, suas correlações com CE_{50} não foram estatisticamente significantes, mostrando que o uso desses parâmetros sem o auxílio de bioensaios não são adequados para avaliar a toxicidade de efluentes para organismos aquáticos. Desse modo, os autores reforçam a importância de se integrar as análises químicas com ensaios toxicológicos para avaliar o risco real representado pelos aterros para o meio ambiente.

Os potenciais de toxicidade aguda e estrogenicidade do lixiviado proveniente do aterro Xiaping, localizado na cidade de Shenzhen, China, antes e durante o processo de tratamento Fenton e UV-Fenton, foram avaliados por Wang et al. (2016), usando uma bateria de bioensaios incluindo *C. vulgaris*, *D. magna* e *E-screen*. Para os testes de toxicidade aguda,

foram consideradas tóxicas as amostras que apresentaram $CE_{50} < 20\%$. Nenhuma toxicidade aguda para *C. vulgaris* foi observada após o período de exposição ($CE_{50} = 47\%$, 58% e 60% correspondente ao lixiviado “*in natura*”, Fenton e UV-Fenton, respectivamente). Para a *D. magna*, os testes mostraram efeitos de toxicidade aguda em amostras de lixiviados não tratados ($CE_{50} = 15\%$). Após os tratamentos, ambos os métodos foram considerados eficientes na redução dos efeitos da toxicidade aguda nos testes de *D. magna* ($CE_{50(\text{Fenton})} = 26\%$ e $CE_{50(\text{UV-Fenton})} = 25\%$). Os métodos foram eficazes para reduzir a estrogenicidade do lixiviado, obtendo eficiências de $98,5\%$ e $97,8\%$ para o UV-Fenton e Fenton, respectivamente. De acordo com os autores, os métodos de tratamento empregados são adequados para o tratamento de lixiviado.

Kalciková et al. (2015) avaliaram a toxicidade do lixiviado proveniente de um aterro usado para codisposição de resíduos municipais e de curtume na Eslovênia, usando *Allivibrio fischeri*, *Artemia salina* e *Sinapis alba*. O lixiviado apresentou toxicidade elevada para todas as espécies testadas (inibição de 44% , 83% , 70% para *A. fischeri*, *A. salina* e *S. alba*, respectivamente). Eles também usaram a toxicidade para identificar o melhor método de tratamento entre coagulação, air stripping, adsorção em carbono ativado granular e oxidação Fenton. A oxidação Fenton foi eficaz para remoção de DQO (83%), melhorou a biodegradabilidade (DBO_5/DQO de $0,012$ para $0,110$) e possibilitou a desintoxicação do lixiviado para *A. salina* e redução de toxicidade (66%) para *A. fischeri*. No entanto, um efeito totalmente oposto na toxicidade foi observado com *S. alba*, a toxicidade aumentou (% de inibição de 98%) após o tratamento. De acordo com os autores, a aplicação de bioensaios é uma ferramenta útil para avaliar métodos de tratamento e são, juntamente com parâmetros físico-químicos, uma parte indispensável para monitoramento da eficiência do tratamento. Além disso, eles enfatizaram a necessidade do uso de diferentes espécies para testes de toxicidade devido a diferença de sensibilidade que apresentam ao mesmo composto.

Gotvajn et al. (2011) avaliaram a aplicabilidade do processo Fenton como alternativa ao tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário da Eslovênia e constataram um aumento da toxicidade ao longo da reação de oxidação química. Remoções de DQO de 80% foram obtidas, bem como um aumento na biodegradabilidade expressa como a proporção DBO_5/DQO ($0,27-0,78$). O aumento da DBO ao longo do processo indica a formação de subprodutos mais biodegradáveis, porém os testes de toxicidade com *V. fischeri* indicam que esses eram tóxicos. Os autores concluíram que o Fenton, nesse caso, não seria uma alternativa de tratamento viável para substituir os processos biológicos já existentes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local de realização da pesquisa

O trabalho foi realizado nas dependências físicas da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), pertencente à Universidade Estadual da Paraíba, localizada no Bairro do Tambor na cidade de Campina Grande, Paraíba, Brasil, (com coordenadas geográficas de 7° 13' 11" S, 35° 52' 31" O e altitude de aproximadamente 550m acima do nível do mar).

4.2 Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado utilizado neste estudo foi proveniente do aterro sanitário metropolitano da cidade de João Pessoa-PB. O aterro sanitário é localizado no engenho Mussuré, no distrito industrial, a 5 km da BR-101 e faz parte de um consórcio de desenvolvimento intermunicipal constituído pelas cidades de Bayeux, Santa Rita, Cabedelo, Lucena, Conde, João Pessoa, Cruz do Espírito Santo e Santa Rita. Criado no ano de 2003, o aterro tem capacidade para confinar adequadamente 1.172 toneladas de resíduo por dia, com previsão de atividade até 2024.

O lixiviado foi coletado no período de estiagem, diretamente do tanque de equalização que recebe o lixiviado diretamente da célula do aterro. Foram acondicionados em recipientes de PVC, transportados até as dependências da EXTRABES, caracterizados, armazenados em temperatura ambiente até a realização dos experimentos.

4.3 Condições operacionais aplicadas ao processo Fenton

Os experimentos de oxidação no processo Fenton foram realizados utilizando as condições operacionais previamente estabelecidos por Dantas et al. (2019). No referido estudo, ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação foram realizados para determinar as melhores condições operacionais do processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Desse modo, os autores analisaram os seguintes parâmetros: dosagem do reagente Fenton (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 12 g $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$), razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (1, 2, 3, 6, 9 e 12), pH de oxidação (2, 3 e 4), tempo de oxidação (5, 10, 15, 20 e 30 min), tempo de floculação (10, 20 e 30 min) e, por fim, o tempo de sedimentação (10, 15, 20 e 25 min).

Os dados otimizados adotados para a realização deste estudo estão expostos na Tabela 6.

Tabela 6. Condições operacionais adotadas no processo Fenton.

Condição Experimental	Valores
Volume de lixiviado (mL)	1000
Concentração de Fe^{2+} (g.L^{-1})	12
Razão molar de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:9
pH de oxidação	2
Tempo de oxidação (min)	30
Velocidade de agitação (rpm)	400
pH de floculação	8,0
Tempo de mistura rápida (min)	1
Velocidade de mistura rápida (rpm)	400
Tempo de mistura lenta –floculação (min)	10
Velocidade da mistura lenta (rpm)	40
Tempo de sedimentação (min)	15

Fonte: Adaptado de Dantas et al. (2019).

Os ensaios de oxidação Fenton foram realizados em escala de bancada, utilizando-se um Jar Teste marca Poli Control, onde foram realizados 6 ensaios simultâneos com 1000 mL de lixiviado em cada. Os íons Fe^{2+} foram obtidos pelo uso de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) na sua forma granular. A concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na razão molar $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 1:9.

Em cada reator do Jar teste, contendo 1000 mL de lixiviado de aterro sanitário, adicionou-se 60 g.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 164 mL de H_2O_2 . Em seguida, o pH reacional foi ajustado para 2, pela adição de HCl. A mistura foi mantida sob agitação mecânica a 400 rpm. As reações de Fenton prosseguiram por 30 min. Decorrido o tempo, a reação foi interrompida com o ajuste do pH para 8, pela adição de NaOH. Subsequentemente, a mistura foi agitada mecanicamente por 10s a 400 rpm (mistura rápida) seguida de uma etapa de floculação, na qual a mistura foi mantida sob agitação a 40 rpm por 10 minutos (mistura lenta). Após a etapa reacional, a mistura foi mantida em repouso por 15 min, o sobrenadante foi coletado e subsequentemente caracterizado.

4.4 Caracterização do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado por Fenton.

4.4.1 Caracterização físico-química de lixiviado de aterro sanitário.

Para a caracterização do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado por Fenton foram monitorados os parâmetros apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros utilizados para caracterização do lixiviado “*in natura*” e tratado.

Parâmetros	Métodos Analíticos	Referência
DQO	Titulométrico Refluxação fechada	5220 C. APHA et al. (2012)
DBO ₅	Método Padrão	5210 B. APHA et al. (2012)
Absorbância em 254 nm	Espectrofotométrico	5910 B. APHA et al. (2012)
Cor real	Platina-Cobalto	1209 D. APHA et al. (2012)
pH	Potenciométrico	4500 C. APHA et al. (2012)
AT	Titulométrico	APHA et al. (2012)
Sólidos e suas frações	Gravimétrico	2540 C. APHA et al. (2012)
NTK	Semi-Micro Kjeldahl	4500 APHA et al. (2012)
Amônia (N-NH ₄ ⁺)	Semi-Micro Kjeldahl	4500 APHA et al. (2012)
Peróxido residual	Espectrofotométrico	Ramos et al. (2016)

AT = alcalinidade total; DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio; DQO = demanda química de oxigênio; NTK = nitrogênio total kjeldahl.

4.4.2. Caracterização qualitativa de compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário.

Para a identificação dos compostos orgânicos presentes no lixiviado “*in natura*” e tratado por processo Fenton, primeiramente foi realizada a extração dos compostos orgânicos do lixiviado utilizando o procedimento de Extração Líquido-Líquido (ELL) e posteriormente foi feita a identificação em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa. A metodologia de extração utilizada, bem como as condições operacionais do CG-EM, seguiram a metodologia proposta por Rigobello et. al., (2015).

4.4.2.1 Extração Líquido-líquido (ELL) dos compostos orgânicos

Para a extração dos compostos orgânicos, uma amostra de lixiviado com pH ajustado para 7,0, com HCL, foi filtrada em membranas de acetato de celulose com poros de 0,45 µm.

Em um funil de separação, 100 mL desta amostra foi extraída por três vezes consecutivas com alíquotas de 30 mL de acetato de etila PA. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 2500 rpm por 10 min. O sobrenadante (fase orgânica) foi transferido para um béquer de vidro e o precipitado foi descartado.

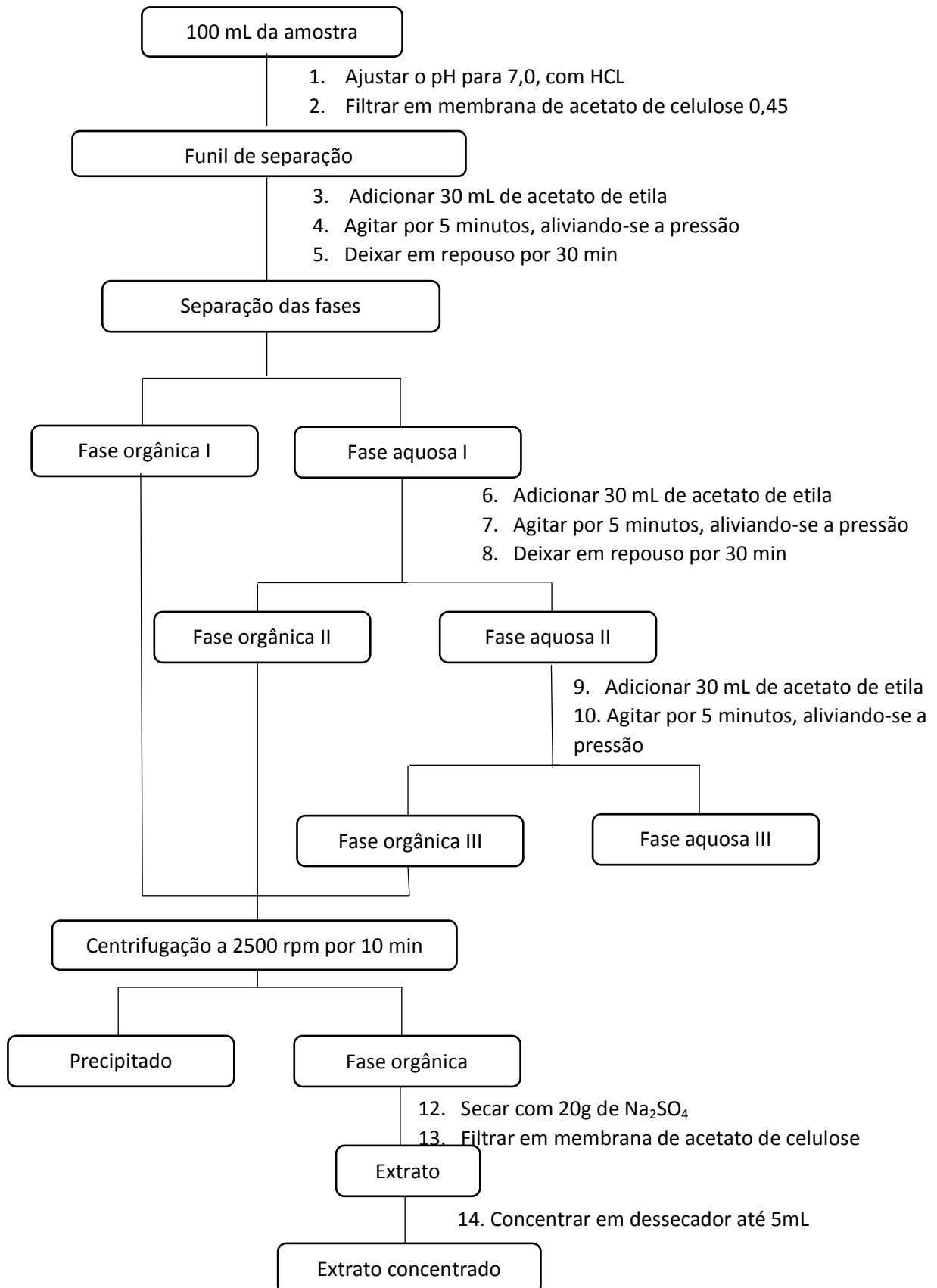
Subsequentemente, a fase orgânica foi seca com adição de 20 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) previamente seco em estufa a 105° por 4 horas e filtrada em membrana de acetato de celulose com poros de $0,45 \mu\text{m}$, e transferida para outro béquer de vidro. O Na_2SO_4 foi lavado com 15 mL de acetato de etila PA, filtrado e transferido para o béquer com o extrato. Este extrato foi concentrado para 5,0 mL usando um dessecador, sendo posteriormente injetado no CG-EM. A Figura 1 descreve o procedimento de ELL utilizado.

4.4.2.2 Identificação dos compostos orgânicos

O processo de separação e identificação dos compostos orgânicos foram realizados em um cromatógrafo (Thermo Scientific, Trace 1300 GC) acoplado a um espectrômetro de massa (Single Quadrupole Mass Spectrometer) e a uma Trace GOLD TG-5SILMS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . A programação da temperatura do forno foi 40°C por 2 min, 10°C por minuto até 70°C e 5°C por minuto até 250°C . Como gás de arraste, foi utilizado o gás Hélio, com 99,99997% de pureza, com um fluxo constante de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume de amostra injetado foi de 1 μl , com modo de injeção *splitless* a 250°C por min. A separação em CG foi alcançada usando o modo fullscan, com alcance de varredura de 50-500 m/z.

Os compostos orgânicos foram qualitativamente identificados por comparação espectral com a biblioteca do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology, NIST), selecionando compostos com similaridade acima de 50% de acordo com a biblioteca NIST.

Figura 1. ELL das amostras de lixiviado de aterro sanitário “in natura” e após tratamento Fenton.



4.5 Ensaios de Toxicidade

4.5.1 Ensaio de Toxicidade Anaeróbia

A avaliação da toxicidade do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e do efluente do processo Fenton a organismos anaeróbios foi realizada através da determinação da inibição da produção de biogás. Os experimentos foram baseados na metodologia proposta por Angelidaki et al. (2009), o *Biochemical Methane Potential* (BMP).

Para a realização do teste, alíquotas de lixiviado (4, 8, 12, 16 e 20 mL) “*in natura*” e tratado por Fenton foram utilizadas como substância inibidora. Foi utilizado como inóculo lodo anaeróbio, com concentração de 58,8 gSTV.L⁻¹, proveniente de reator UASB empregado no tratamento de esgoto sanitário em operação na EXTRABES.

A quantidade de inóculo utilizada nos testes foi determinada em função da concentração de sólidos totais voláteis (STV), que melhor representa a fração orgânica do substrato e a biomassa presente no inóculo, através da Eq. (17). O substrato consistiu em uma solução de acetato de sódio, com concentração de DQO de 2,5 g.L⁻¹, sendo o volume determinado através da Eq. (18). Foram utilizados como reatores frascos com volume de 250 mL, tendo volume útil de 200 mL e 50 mL de headspace (20%). Na Figura 2 são apresentados os reatores utilizados na realização do teste.

$$V_{sub} + V_{Inoc} = 0,18 \quad \text{Eq. (17)}$$

$$\frac{V_{sub} \times DQO_{sub}}{V_{Inoc} \times STV_{Inoc}} = 0,5 \quad \text{Eq. (18)}$$

Onde,

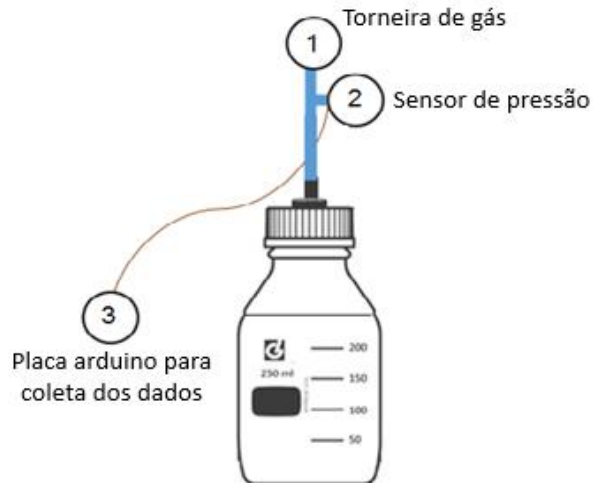
V_{sub} : Volume do substrato (L);

V_{Inoc} : Volume do inóculo (L);

DQO_{sub} : Demanda química de oxigênio do substrato (g.L⁻¹);

STV_{Inoc} : Sólidos suspensos voláteis do inoculo (g).

Figura 2. Representação esquemática do reator utilizado no ensaio de toxicidade anaeróbia.



Após a adição do inóculo, substrato e substância potencialmente inibidora (lixiviado “*in natura*” e efluente do Fenton), os frascos foram fechados e incubados a 35°C, mantidos sob agitação intermitente, em mesa agitadora (New Brunswick Scientific, mod. G 33) durante todo o período de incubação (70 dias).

As quantidades de inóculo, substrato, água e lixiviado, utilizadas em cada teste estão discriminadas nas Tabela 8.

Tabela 8. Volumes utilizados nos testes de produção de biogás para as amostras de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*”.

Ensaio	Volume de lodo (mL)	Volume acetato (mL)	Volume água (mL)	Volume amostra (mL)
R _C	14	166	20	0
R ₁	14	166	16	4
R ₂	14	166	12	8
R ₃	14	166	8	12
R ₄	14	166	4	16
R ₅	14	166	0	20

R_C = controle; R₁ = reator contendo 2% de lixiviado; R₂ = reator contendo 4% de lixiviado; R₃ = reator contendo 6% de lixiviado; R₄ = reator contendo 8% de lixiviado; R₅ = reator contendo 10% de lixiviado.

Para avaliar a produção de biogás no efluente do processo Fenton, outros cinco reatores foram incubados, seguindo as quantidades de inóculo, substrato, água e amostra discriminadas na Tabela 8. Os reatores R₆, R₇, R₈, R₉ e R₁₀ correspondem a 2, 4, 6, 8 e 10% do volume do efluente Fenton.

O monitoramento da produção de biogás foi realizada através de um sistema automatizado desenvolvido no próprio laboratório (ALBUQUERQUE, 2017). O biogás gerado foi quantificado por meio de sensores de pressão (mpx4250), acoplados aos reatores e conectados a uma placa de arduíno, os quais quantificam o acúmulo de pressão dentro do frasco. Esses valores de pressão alimentavam um banco de dados de forma contínua, possibilitando acompanhar o acúmulo de pressão ao longo do tempo. Esses valores de pressão foram então convertidos, nas condições normais de temperatura e pressão, para a quantidade de biogás produzida, através da Equação 19:

$$PxV = nxRxT \quad \text{Eq. (19)}$$

Onde,

P = pressão (P);

V= volume (m³);

N= número de mols;

R= constante universal dos gases perfeitos;

T = temperatura (°C).

O teste foi finalizado quando se atinge pressão constante. A inibição da produção de metano foi estimada pela comparação do volume de biogás produzido pela amostra contendo lixiviado “in natura” ou efluente Fenton com a amostra controle (acetato).

4.5.2 Ensaio de Toxicidade Aeróbia

A avaliação da toxicidade do lixiviado “in natura” e tratado por processo Fenton a organismos aeróbios foi realizada através da determinação da inibição do consumo de oxigênio. Os ensaios foram realizados utilizando o respirômetro Beluga do tipo aberto e aeração semicontínua. Lodo aeróbio proveniente de um sistema de tratamento de esgoto doméstico foi utilizado como inóculo. Foram utilizados volumes de 20, 40, 60, 80, 100 e 150 mL (equivalentes a 2, 4, 6, 8, 10 e 15%) de lixiviado de aterro sanitário “in natura” e tratado por Fenton.

Para realização do teste, o volume de 1,0 L de lodo aeróbio foi colocado em um béquer, mantido sob agitação constante, acoplado injetor de ar e medidor de oxigênio

dissolvido. Mede-se o consumo de oxigênio devido a adição de uma substância facilmente biodegradável, o acetato de sódio (amostra controle). Em seguida, adiciona-se uma alíquota do lixiviado de aterro sanitário e determina-se o consumo de oxigênio. Subsequentemente, o acetato é novamente adicionado. A inibição do consumo de oxigênio, que representa um possível efeito tóxico, foi estimada pela comparação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) na amostra controle, adicionada no início do teste, com a taxa de consumo de oxigênio na amostra controle adicionada após o lixiviado de aterro sanitário. A TCO é calculada através de regressão linear, de acordo com a Equação.

$$TCO = \frac{dOD}{dt} = \frac{OD_{máx} - OD_{mín}}{\Delta t} \quad \text{Eq. (20)}$$

Onde,

TCO: taxa de consumo de oxigênio ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$);

$OD_{máx}$: concentração de oxigênio dissolvido de referência superior ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

$OD_{mín}$: concentração de oxigênio dissolvido de referência inferior ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)

Δt : variação do tempo.

4.5.3 Ensaio de toxicidade aguda

As amostras de lixiviado de aterro sanitário “in natura” e tratado foram avaliadas quanto a sua toxicidade aguda em dois organismos: *Daphnia magna* e *Lactuca sativa*.

4.5.3.1 Teste de toxicidade utilizando *Daphnia magna*

A metodologia adotada para o teste de toxicidade seguiu as recomendações da NBR 12713/2016. O método consiste na exposição dos neonatos do gênero *Daphnia* à amostra durante um período de 48h. As condições empregadas para realização do teste são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições do teste de toxicidade utilizando *D. magna* como organismo-teste.

Requisitos	Espécie
Organismo-teste	<i>Daphnia magna</i>
Idade	6h a 24h
Ensaio	Estático

Período de exposição	48h
Volume mínimo da solução-teste/recipiente	10 mL (2mL/organismo)
Número mínimo de organismos por recipiente-teste	5
Número de réplicas por solução-teste	4
Temperatura	20 °C
Fotoperíodo	Escuro
Alimentação	Nenhuma
Efeito observado	Morte/Imobilidade
Expressão do resultado	CE ₅₀

Fonte: ABNT NBR 12713/2016.

Os microcrustáceos *Daphnia magna*, cultivados no laboratório da EXTRABES, sob condições padronizadas, foram utilizados para realização dos ensaios. As fêmeas adultas de *D. magna* (25 indivíduos por litro), foram mantidas sob condições controladas de temperatura ($T=20 \pm 1$ °C) e luminosidade (fotoperíodo de 12h luz/12h escuro). As *D. magna* foram alimentadas diariamente, com suspensão algal (*Chrorella sp.*).

Inicialmente, um teste preliminar foi realizado para estabelecer o intervalo de soluções teste a ser utilizado no ensaio definitivo. Ao final do ensaio, foi determinada a menor solução teste que causa imobilidade a 100% dos organismos e a maior na qual não se observa imobilidade. Definidas as concentrações, os ensaios definitivos foram realizados.

Para a realização dos testes de toxicidade, 20 neonatos com idade entre 2 e 26 horas de idade foram expostos a soluções contendo diferentes concentrações do lixiviado de aterro sanitário “in natura” e do efluente Fenton. Os testes foram conduzidos com quatro réplicas, com 5 neonatos cada, para cada diluição (0,78; 1,56; 3,125; 6,25; 12,5%) para o lixiviado “in natura” e (3,125; 6,25; 12,5; 25% e 50%) para o efluente Fenton, mantidos por 48h a 20°C. Durante o teste, os organismos não foram alimentados. Após o período de exposição, o número de indivíduos imóveis foi quantificado e a concentração responsável por causar 50% de imobilidade (CE50) foi calculada utilizando os métodos estatísticos Probit.

4.5.3.2 Teste de toxicidade utilizando *Lactuca sativa*

O teste de toxicidade com sementes de *L. sativa*, popularmente chamada de alface, é um teste estático de toxicidade aguda, através do qual podem ser avaliados os efeitos fitotóxicos que a presença de determinadas substâncias pode vir a ocasionar durante o processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das mudas durante os primeiros

dias de crescimento. É importante destacar que nos primeiros dias de desenvolvimento da plântula ocorrem numerosos processos fisiológicos e a presença de substâncias tóxicas pode inibir seu desenvolvimento natural (SOBRERO e RONCO, 2008).

Considerando a alta sensibilidade das plantas a presença de substâncias tóxicas durante o processo de desenvolvimento plântular, no presente estudo foi analisada a inibição do crescimento radicular (ICR) de plântulas de alface após exposição a diferentes concentrações de lixiviado antes e após o processo de oxidação Fenton.

A metodologia adotada para o teste de toxicidade seguiu as recomendações de Sobrero e Ronco (2004) e encontra-se descrita na Tabela 10.

Tabela 10. Condições do teste de toxicidade com plântulas de *L. sativa*.

Requisitos	Espécie
Organismo-teste	<i>Lactuca sativa</i>
Ensaio	Estático
Período de exposição	120h
Solução de diluição	Água destilada
Volume mínimo da solução-teste/recipiente	4 mL
Número mínimo de organismos por recipiente-teste	20
Número mínimo de réplicas por solução-teste	Três
Temperatura	22 °C
Fotoperíodo	Escuro
Efeito observado	Inibição no desenvolvimento plantular Inibição na germinação
Expressão do resultado	CE ₅₀ ou CI ₅₀ ou % inibição

Para a realização dos ensaios, um mesmo lote de sementes de alface, variedade manteiga, da Hortivalle, livre de agrotóxicos, grau de pureza de 99,9% e com taxa de germinação de 98% foi adquirido. O teste consistiu em dispor, de forma equidistante, 20 sementes de alface em uma placa de Petri sobre papel de filtro embebido com 4 mL da solução a ser analisada, em triplicatas. Após o preparo, as placas foram envolvidas individualmente em plástico filme para evitar a evaporação de água, mantendo a umidade no interior das placas e, em seguida, acondicionadas em câmara de DBO a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ao abrigo de luz, por 120 horas. Um controle positivo composto por solução de ZnSO_4 0,05 N e um controle negativo por água destilada foram preparados nas mesmas condições. Após o período de exposição, o comprimento da radícula e do hipocótilo de cada uma das plântulas foi aferido, bem como o número de sementes germinadas. Foram consideradas para efeito de

medida as sementes que apresentaram crescimento radicular maior ou igual a 5 mm. O cálculo de inibição de crescimento radicular foi realizado utilizando-se a Equação 21.

$$\% ICR = \frac{(CR_{c(-)} - CR_a)}{CR_{c(-)}} \times 100$$

Onde.

% ICR: porcentagem de inibição do crescimento radicular (%);

$CR_{c(-)}$: crescimento radicular no controle negativo (cm);

CR_a : crescimento radicular na amostra (cm).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do lixiviado “*in natura*” e tratado.

A caracterização química do lixiviado de aterro sanitário, antes e após o tratamento Fenton, são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Caracterização química do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e tratado.

Parâmetro	Unidade	Lixiviado “ <i>in natura</i> ”	Lixiviado após Fenton	Remoção (%)	VMP
pH	-	8,4 ± 0,1	7,29 ± 0,1	-	5-9 ⁽¹⁾
AT	mgCaCO ₃ .L ⁻¹	10275,0 ± 177,1	324 ± 9,2	96,8	-
Cor verdadeira	uH	2496,0 ± 26	90,8 ± 12	96,4	-
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	4991,0 ± 260,5	732,8 ± 109,9	85,6	-
DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	875,12 ± 112,0	303,6 ± 54	65,3	120 mg.L ⁻¹ / 60% de remoção ⁽¹⁾
DBO ₅ /DQO	-	0,17	0,42	-	-
Abs254	-	23,0 ± 1,3	13,40 ± 0,9	58%	-
NTK	mgN.L ⁻¹	2742,9 ± 118,5	221,64 ± 38,6	91,9	-
N-NH ₄	mgN.L ⁻¹	2504,40 ± 89,4	153,30 ± 42,9	93,9	-
ST	mg.L ⁻¹	13449,3 ± 131,3	10756,9 ± 154,3	19,8	-
STF	mg.L ⁻¹	10145,3 ± 205,1	12245,5 ± 112,1	-	-
STV	mg.L ⁻¹	3304 ± 93,5	826,37 ± 56,7	75,0	-
SST	mg.L ⁻¹	703,3 ± 12,5	758,4 ± 20,3	-	-
SSF	mg.L ⁻¹	440 ± 24,5	574,12 ± 57,09	-	-
SSV	mg.L ⁻¹	263,3 ± 12,5	109,4 ± 32,8	58,4	-
H ₂ O ₂ residual	mg.L ⁻¹	-	0,13 ± 0,1	-	-

⁽¹⁾ Resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011).

Analisando os dados contidos na Tabela 11 observa-se que o lixiviado proveniente do aterro sanitário da cidade de João Pessoa apresenta elevadas concentrações de cor (2496,0 uH) e de matéria orgânica (DQO de 4991,0 mg. L⁻¹, DBO₅ de 875,0 mg.L⁻¹), o pH encontra-se na faixa alcalina (8,3). De acordo Lange et al., (2009), essas são características comuns em lixiviados provenientes de aterros estabilizados e antigos, que possuem maior quantidade de

compostos recalcitrantes, que resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

Após o tratamento Fenton, os valores de DQO do lixiviado diminuíram significativamente, remoções de 85,6% foram obtidas. Os valores de remoções obtidos no presente estudo corroboram com os dados encontrados na literatura. Dantas et al. (2019), observaram eficiência semelhante na avaliação do tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário de João Pessoa. Inicialmente, o lixiviado apresentou DQO de $17988 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e após o processo Fenton, o valor de DQO diminuiu para $2230 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, correspondendo a 87% de remoção.

Elevadas eficiências de remoção de DQO também foram obtidas por Lima et al. (2017). De acordo com os autores, 70% da DQO foram removidos quando aplicado o processo Fenton a um pH 3,0, com uma razão $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 (60 min de reação) para o lixiviado do aterro sanitário de Gramacho, localizado no Rio de Janeiro. Cheibub et al. (2014), realizando estudos sobre o tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Gramacho, verificaram uma remoção de DQO de 63% com o processo Fenton. Costa et al. (2018) relataram uma remoção máxima de DQO de 60% empregando o tratamento Fenton no lixiviado proveniente de Gramacho. Wang et al. (2016) relataram que o processo Fenton alcançou uma remoção de DQO de 89,7%.

Em relação aos compostos nitrogenados, elevadas concentrações também foram identificadas. Dentre as formas nitrogenadas, o nitrogênio amoniacal é a principal fonte encontrada no lixiviado de aterro sanitário, sendo constituído pela soma do nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH_3) e de íon amônio (N-NH_4^+). A amônia livre é uma das fontes contribuição da toxicidade em lixiviados, o que exige a aplicação de um tratamento eficaz para sua remoção.

Observa-se que a oxidação removeu elevada concentração de compostos nitrogenados, possibilitando 94% de redução na concentração de nitrogênio amoniacal afluyente. As altas remoções de nitrogênio amoniacal pelo processo Fenton podem estar associadas a elevação do pH do meio reacional durante a oxidação (ajuste do pH reacional para 8,0), conforme apresentado na Tabela 5, podendo ter favorecido a transformação do íon amônio em amônia livre, posteriormente volatilizada.

Apesar da eficiência de remoção pelo processo Fenton, a concentração de nitrogênio amoniacal ainda estava elevada no efluente Fenton, com concentração de $153,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Tal concentração encontra-se acima do valor máximo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011, inviabilizando sem lançamento em corpos receptores.

A Relação DBO₅/DQO, que expressa o potencial de biodegradabilidade, foi de 0,17 na amostra de lixiviado “in natura”. Após o processo Fenton, um aumento de 2,5 vezes nesta razão foi observado (0,42). O aumento das proporções de DBO₅ /DQO após a oxidação Fenton reforça sobre a formação de subprodutos prontamente biodegradáveis após a oxidação relatado na literatura (Wang et. al., 2016).

Outro fator que corrobora com a baixa biodegradabilidade do lixiviado “in natura” empregado neste estudo, é o valor da absorbância a 254 nm, um indicativo da concentração de substâncias orgânicas aromáticas, que absorvem na região do ultravioleta. Nesse estudo, o valor médio da Abs₂₅₄ foi de 23 para o lixiviado “in natura”. Após o processo Fenton, uma redução de 58% foi observada.

Conclui-se que o processo Fenton foi eficiente para o tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário de João Pessoa, pois valores de remoções de 86% de DQO, 94% de N-NH₄, e 93% de cor foram obtidos. Tal conclusão pode ser corroborada pelo estudo de Dantas et al. (2019), que também utilizou o processo Fenton para tratar lixiviado proveniente do mesmo aterro. Remoções de 87%, 85% e 91% foram obtidas para os parâmetros DQO, N-NH₄ e cor, respectivamente.

5.2 Caracterização qualitativa dos compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário antes e após o processo Fenton.

Os resultados referentes a identificação de compostos orgânicos por meio da CG-EM são apresentados nas Tabela B-1 e B-2 (Apêndice B).

O procedimento de extração líquido-líquido seguido de CG-EM possibilitou a identificação de 400 compostos orgânicos, dos quais 60% deles, correspondendo a 241 compostos, foram identificados no lixiviado “in natura”. Com a aplicação do processo Fenton como alternativa ao tratamento do lixiviado de aterro sanitário de João Pessoa, PB, parte desses compostos foram degradados pela oxidação, parte persistiu ao longo do tratamento estando presente nas duas amostras, não sofrendo influência com a oxidação (28 compostos) e outros ainda foram gerados a partir desse processo (131 compostos), por meio da quebra dos compostos e reações simultâneas que ocorrem no processo de oxidação.

Da totalidade dos compostos identificados, a nível de discussão, foram considerados apenas os que apresentaram similaridade $\geq 50\%$ encontrada através da comparação espectral com a biblioteca NIST, de modo a se obter informações mais aprofundadas sobre características, origem e efeitos tóxicos relatados na literatura. Adicionalmente, os compostos

identificados qualitativamente também foram classificados quanto ao número de respostas positivas para potencial de genotoxicidade, atividade moduladora endócrina e biodegradabilidade conforme consulta ao banco de dados DSSTox (US EPA, 2019).

Na Tabela 12 são apresentados os compostos identificados nas amostras de lixiviado antes e após o tratamento Fenton, cuja probabilidade encontrada foi $\geq 50\%$.

De acordo com a Tabela 11, foram identificados 43 compostos orgânicos nas amostras de lixiviado “*in natura*” e no efluente Fenton. Dessa totalidade, 63% (correspondendo a 27 compostos) foram identificados no lixiviado “*in natura*”. Esses compostos presentes podem ser subprodutos do processo de degradação microbiana que ocorre no interior das células do aterro ou de origem sintética, provenientes de embalagens plásticas, produtos de higiene pessoal, produtos de limpeza, entre outros (AMARAL et al., 2017). Muitos destes compostos orgânicos identificados no lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” são poluentes ambientais prioritários conforme definido pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA).

Tabela 12. Compostos orgânicos identificados por CG-EM no lixiviado de aterro sanitário de João Pessoa, PB antes e após o tratamento Fenton, com similaridade acima de 50%.

Composto	LI	EF	Fórmula	MM	Similaridade (%)	Sistema endócrino	Genotoxicidade	Biodegradabilidade
4,7-difenil-1,10-fenantrolina	X		$C_{24}H_{16}N_2$	332	68,38	Não	ND	Sim
2-heptil-1,3-Dioxolane	X		$C_{10}H_{20}O_2$	172	60,80	Não	ND	Não
2-Cloro-4-(etilamina)-6-(isopropilamina)-s-triazina (atrazina)	X		$C_8H_{14}ClN_5$	215	50,04	Sim	Sim	Não
2H-1-Benzopyran-2-one, 7-amino-3-fenil-	X		$C_{15}H_{11}NO_2$	237	64,22	Não	ND	Sim
4-Cloro-2-nitroanilina	X		$C_6H_5ClN_2O_2$	172	71,50	Não	Não	Não
4-Clorofenilselenol	X		C_6H_4ClSe	192	56,71	Não	ND	Não
4-Metil-fenol (p-cresol)	X		C_7H_8O	108	61,14	Não	Sim	Sim
4-metil-fenol, bisfenol A (BPA),	X		$C_{15}H_{16}O_2$	228	51,88	Sim	Sim	Sim
Allil acetato	X		$C_5H_8O_2$	100	76,96	Não	Não	Não
benzo[a] pireno 4,5 epóxido	X		$C_{20}H_{12}O$	268	55,73	Não	ND	ND
beta-Caroteno	X		$C_{40}H_{56}$	536	78,24	Não	ND	Sim
Bromofos	X		$C_8H_8BrCl_2O_3PS$	364	51,52	Sim	Sim	Não
Dibenzil antraceno	X		$C_{22}H_{14}$	278	83,76	Não	ND	Sim
Di-n-octilftalato	X		$C_{24}H_{38}O_4$	390	50,44	Não	Sim	Sim
Diuron	X		$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	232	59,94	Sim	Sim	Não
Efedrine	X		$C_{10}H_{15}NO$	165	64,84	Não	ND	ND

Continua

Composto	LI	EF	Fórmula	MM	Similaridade (%)	Sistema endócrino	Ligação ao DNA	Biodegradabilidade
2-(metilfenilamina)-etanol	X		C ₉ H ₁₃ NO	151	51,00	Não	ND	Não
Cloreto de fumaril	X		C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₂	152	70,77	Não	Sim	Sim
Glicerol formal	X	X	C ₄ H ₈ O ₃	104	67,34 (LB) 52,20 (LT)	Não	ND	Não
Tetrafenil-hidrazina	X		C ₂₄ H ₂₀ N ₂	336	53,24	Não	ND	Sim
Hidroclorotiazida	X		C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂	297	67,61	Não	Não	Sim
Metoserpidina	X		C ₃₃ H ₄₀ N ₃ O ₄	608	100	ND	ND	ND
Metil tridecanoato	X		C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	59,71	Não	ND	Sim
Fenil (saliciloiloxy) Mercurio	X		C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	83,98	Não	ND	ND
Nafto (2,1-b) furano	X		C ₁₂ H ₈ O	168	64,02	Não	ND	ND
Ácido fosforodiamidico, N,N,N',N'-tetrametil-, O-penta	X		C ₁₀ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₂ P	398	89,78	Não	ND	Não
Retinol (vitamina A1)	X		C ₂₀ H ₃₀ O	286	56,52	Sim	Sim	Não
2,2,4,6,6-Pentametilheptano		X	C ₁₂ H ₂₆	170	62,36	Não	ND	Sim
Ácido 2,2-Dimetilbutanodioico		X	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	51,91	Não	ND	Não
2-Amino-6-metilheptano (octodrina)		X	C ₈ H ₁₉ N	129	66,03	Não	Não	Não
2-Etóxi etil acrilato		X	C ₇ H ₁₂ O ₃	144	66,80	Não	ND	Não
Ácido 2-metil propanóico		X	C ₄ H ₈ O ₂	88	65,71	Não	Não	Não
3-Pentanona		X	C ₅ H ₁₀ O	86	55,23	Não	ND	Sim
Ácido Benzóico		X	C ₇ H ₆ O ₂	122	53,02	Não	Sim	Sim

Continua

Composto	LI	EF	Fórmula	MM	Similaridade (%)	Sistema endócrino	Genotoxicidade	Biodegradabilidade
Benzil benzoato		X	$C_{14}H_{12}O_2$	212	54,02	Não	Sim	Sim
Etil lactate		X	$C_5H_{10}O_3$	118	74,71	Não	Não	Não
Etil oxamate		X	$C_4H_7NO_3$	117	52,50	Não	ND	Não
2-etil- ácido heptanóico		X	$C_9H_{18}O_2$	158	58,00	Não	ND	ND
2-metóxi- 1-acetato fenol		X	$C_9H_{10}O_3$	166	51,80	Não	ND	Não
Ftalilsulfatiazol		X	$C_{17}H_{13}N_3O_3S_2$	403	53,77	Não	ND	Não
Tolicaina		X	$C_{15}H_{22}N_2O_3$	278	67,46	Não	Não	Nãp
Trietilen glicol		X	$C_6H_{14}O_4$	150	51,34	Não	Sim	Sim

LI: lixiviado “in natura”; EF: efluente do processo Fenton; MM: massa molar; ND: informação não disponível.

Do total de 27 compostos identificados no lixiviado “*in natura*”, oito apresentaram maiores respostas quanto ao seu potencial genotóxico: atrazina, p-cresol, bisfenol A, bromofos, di-n-octilftalato, diuron, cloreto de fumaril e retinol. Destes, ainda foram identificados quatro compostos com atividade potencialmente moduladora endócrina: bromofos, diuron, retinol e o bisfenol A. Dentre os compostos identificados, onze deles foram classificados como não biodegradáveis, são eles: 2-heptil-1,3-dioxolane, atrazina, 4-cloro-2-nitroanilina, 4-clorofenilselenol, bromofos, diuron, 2-(metilfenilamina)- etanol, glicerol formal, ácido fosforodiamídico, ftalilsulfatiazola e retinol.

Dentre os compostos identificados no lixiviado “*in natura*”, destacam-se o diuron, a atrazina, o p-cresol e o bisfenol A.

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia] é um herbicida derivado da uréia, amplamente utilizado no Brasil para o controle de plantas daninhas, atua inibindo a fotossíntese de plantas, bloqueando especificamente a reação que produz energia (ATP) (USEPA, 1997). Se degrada lentamente na água, é bastante persistente no meio ambiente. Evidências experimentais indicam o potencial citotóxico e carcinogênico em mamíferos (hiperplasia urotelial, necrose e esfoliação seguidos por proliferação regenerativa celular, tumores na bexiga) (HUOVINEN et al., 2015; da ROCHA et al., 2014). Frente a essas constatações, o diuron foi classificado pela agência ambiental norte-americana (US EPA) como “provável cancerígeno para a espécie humana”.

O bisfenol A é usado na síntese de policarbonatos, resinas epóxi e papel térmico (HOEKSTRA e SIMONEAUS, 2013) assim, aparece comumente em vários produtos de uso diário, incluindo tubulações para transporte de água, equipamentos eletrônicos, papel ou brinquedos (FLINT et al., 2012; HUANG et al., 2012). Estudos mostraram que o BPA exerce efeito estrogênico, hepatotóxico, mutagênico e carcinogênico em células eucarióticas (estudos *in vitro*) e animais (*in vivo*) (MICHALOWICZ, 2014).

O Bisfenol A também foi reportado como constituinte de lixiviados no México (RAMÍREZ-SOSA et al., 2013), na Tunísia (TURKI et al., 2013), na Itália (BADERNA et al., 2011), no Brasil (REIS et al., 2017; SCANDELAI et al., 2017; RIGOBELLO et al., 2015; HE et al., 2009). Baderna et al., (2011) apontam que o Bisfenol A é um composto indicador de análises qualitativas de lixiviado “*in natura*”. De acordo com os autores, durante uma campanha de amostragem de lixiviados em 55 aterros sanitários localizados na Itália, o Bisfenol A foi identificado em aproximadamente 90% dos lixiviados investigados.

Das pesquisas supracitadas, Turki et al. (2013) reporta a remoção do Bisfenol A do lixiviado submetido ao processo oxidativo Fenton. Os resultados obtidos no presente trabalho

corroboram com os encontrados por esses autores, já que não se observou a presença do Bisfenol A no efluente do Fenton, denotando a eficiência do processo na remoção do mesmo.

Dos 27 compostos identificados no lixiviado “*in natura*”, apenas um não foi oxidado (ou oxidado completamente, uma vez que o caracter quantitativo dos compostos não foram avaliados) permanecendo no efluente Fenton, o glicerol formal.

O glicerol formal é um solvente de baixo odor, utilizado como carreador ou intensificador de ingredientes ativos, em cores e vernizes, tintas de impressão à base de água, adesivos, pesticidas, detergentes, agentes de limpeza, produtos de limpeza de metal, poliésteres, poliuretanos, entre outros. Em relação ao potencial tóxico, não há relatos na literatura acerca do seu potencial genotóxico, neurotóxico, mutagênico como também, seu potencial de toxicidade aguda e crônica (USEPA, 2019).

Como relatado anteriormente, os compostos presentes no lixiviado “*in natura*” correspondem a 63% dos compostos identificados e 4% corresponde ao composto que esteve presente nas duas amostras. Desse modo, 33% corresponde aos compostos que foram produzidos no processo oxidativo Fenton.

Dentre os compostos identificados no efluente Fenton, observa-se que a maior parte deles são considerados persistentes (11 compostos). No entanto, alguns desses compostos, dentre os quais Ácido 2,2-Dimetilbutanodioico; 2-Etóxi etil acrilato; Etil oxamate; glicerol formal; 2-etil-ácido heptanóico, 2-methoxy- 1-acetate fenol; Ftalilsulfatiazol e Tolicaina não apresentam nenhum potencial carcinogênico, bem como não há nenhum relato na literatura para genotoxicidade, toxicidade crônica, subcrônica, aguda, subaguda e neurotoxicidade, conforme a base de dados disponibilizados pela EPA (USEPA, 2019).

O 2-Amina-6-metilheptano (octodrina) tem um histórico de uso como medicamento farmacêutico, sendo inicialmente desenvolvida para aplicação no tratamento para bronquite, laringite e outras enfermidades. Estudos avaliaram os efeitos da octodrina em animais e humanos, mostrando assim, que a octodrina pode aumentar a pressão arterial, estimular o sistema nervoso central (sugerida por estudos em ratos e camundongos), além de toxicidade aguda em gatos (doses tóxicas da droga levou a pupilas dilatadas, vômitos e convulsões) (COHEN et al., 2017).

O ácido 2-metil propanóico, também conhecido por ácido isobutírico, está na classe dos ácidos carboxílicos, não apresentando relação com potencial carcinogênico. Grande parte dos ácidos voláteis são provenientes da decomposição da matéria orgânica, e podem ser encontrados naturalmente nas gorduras e óleos animais. Além do que podem influenciar no

comportamento e na mobilidade dos metais pesados, no solo e na água. (RIGOBELLO et al., 2015).

O 3-Pentanona pode originar-se da descarboxilação do ácido 2-methyl-3-ketovaleric formado por autocondensação de propionyl-CoA ou por condensação de propionyl-CoA com methylmalonyl-CoA. É uma cetona que caracteriza certos distúrbios metabólicos, sendo encontrado na urina de pacientes com hiperglicemia cetótica (KLEBER et al., 2016).

O Benzil benzoato exerce efeitos tóxicos no sistema nervoso do parasita. Em estudo realizado por Koçkaya e Kılıç (2011) foi avaliada a toxicidade materna e fetal do benzoato de benzila em ratas prenhas, mostrando alterações estatisticamente significativas nos parâmetros bioquímicos e medidas placentárias, esqueléticas e alterações histopatológicas. Estes resultados demonstraram que o benzoato de benzila e seus metabólitos podem se transportar para a placenta e eventualmente entrar nos fetos. Koçkaya et al., (2007) mostraram que alterações histopatológicas relacionadas ao benzoato de benzila foram encontradas nos tecidos hepáticos e renais de ratos machos.

O Etil lactate, também conhecido como éster etílico de ácido láctico, é um éster monobásico formado a partir de ácido láctico e etanol, normalmente utilizado como solvente. O Etil lactate é um solvente verde hidrofílico, biorenovável e biodegradável com baixa toxicidade para humanos e animais. Devido à sua baixa toxicidade, é comumente empregado em preparações farmacêuticas (KAMALANATHAN, 2018).

O Trietileno glicol é tido como um composto biodegradável, é um químico industrial líquido usado para desidratação a gás natural como solvente e é um intermediário químico na fabricação de resinas, plastificantes e poliuretanos. Não existe relação desse composto com fatores carcinogênicos, nem para genotoxicidade, sendo apresentado com baixa toxicidade (BALLANTYNE et al., 2006).

Os efeitos do ácido benzoico sobre as bactérias, *Daphnias* e peixes são relatados na literatura. Na revisão descrita por Lee et al., (2009) são mostrados que os ácidos benzóicos com halogênios nas posições meta e para são mais tóxicos que os de outras posições, isso se dá pelo fato de que, os halogênios apresentam valores de pKa mais baixos e estes são mais ionizados, e menos tóxicos. Outro fator mostrado é que a toxicidade dos ácidos benzóicos pode ser descrita pelo logaritmo do coeficiente de partição n-octanol/água (logKow) e o número de grupos hidroxila (NOH) de ácido benzóico substituído por hidroxila. Além do que, segundo os autores, através do pKa e logKow é possível construir QSARs para predição da toxicidade dos ácidos halobenzóicos para *Daphnia magna*, *V. fischeri* e peixes.

A toxicidade de imobilização aguda de ácidos benzóicos substituídos com grupos hidroxila e/ou metoxila no anel aromático foi determinada para o crustáceo *Daphnia magna* de água doce sob condição neutralizada (pH inicial: $7,45 \pm 0,05$). A toxicidade, expressa como valor EC_{50} , variou dependendo em grande parte do número e da posição dos grupos hidroxilos fenólicos. Os efeitos de alguns dos ácidos benzóicos sobre o fitoplâncton e algas foi avaliado, constatando assim, que a toxicidade dos composto ácidos benzóicos halogenados estava diretamente relacionada à hidrofobicidade do composto (KAMAYA et al., 2005; LEE et al., 2009).

Tolls e Dijk (2002) avaliaram o comportamento da bioconcentração 2,2,4,6,6-pentametilheptane (PMH), em peixes de cabeça chata. O PMH foi selecionado, uma vez que permite o estudo do efeito da ramificação na bioconcentração, isso porque moléculas altamente ramificadas são menos propensas a ataques enzimáticos do que moléculas lineares e, portanto, a biotransformação mostrou ser um processo eficaz na redução da bioconcentração. Como resultado, não foi detectado aumento significativo na proporção de concentrações de PMH em peixes para a água, indicando que um tempo de exposição de 4 a 10 dias é suficiente para se aproximar do estado estacionário. Ainda concluíram que pode-se esperar que o n-dodecano seja biotransformado mais rapidamente que o PMH.

De uma forma geral, observa-se que o processo Fenton possibilitou a remoção de compostos orgânicos com elevado potencial tóxico, como a atrazina, o bisfenol A, entre outros. No entanto, a oxidação desses compostos orgânicos mais complexos resultou na formação de subprodutos. A formação de subprodutos é tida como um dos principais problemas associados a utilização de POA no tratamento de efluentes, visto que, os mesmos podem apresentar uma toxicidade maior que a dos compostos que os originaram (WANG et al., 2016; GOTVAJN *et al.*, 2011). Como discutido anteriormente, os compostos identificados no efluente do processo Fenton apresentam potencial tóxico a diversos organismos.

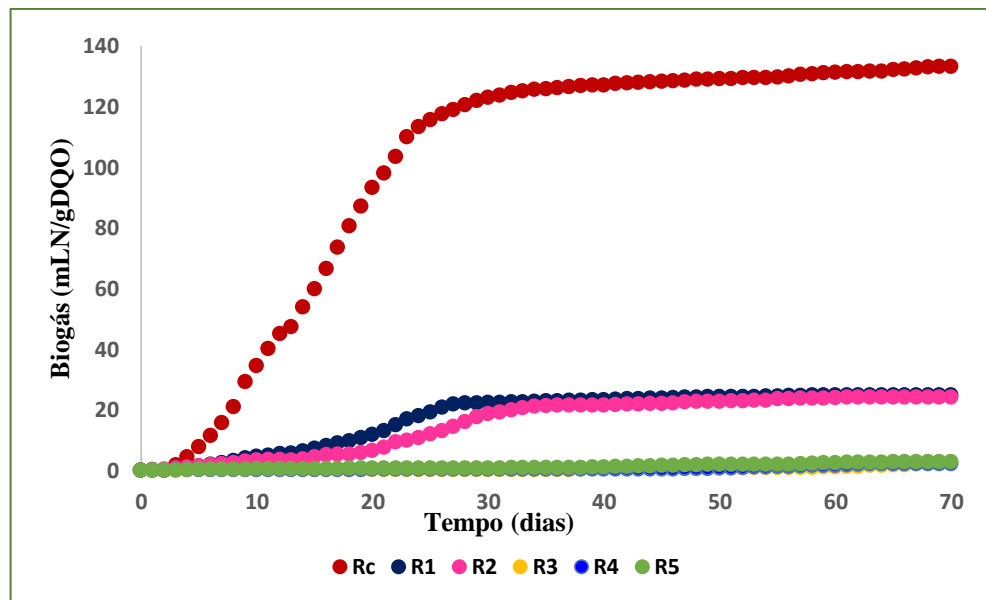
5.3 Ensaios de toxicidade

5.3.1 Ensaios de toxicidade anaeróbia

Os efeitos de inibição/toxicidade devido a adição de volumes crescentes de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*”, aos microrganismos anaeróbios e, conseqüentemente, sua

influência na produção de biogás acumulada durante o período de realização do teste são expostos nas Figura 3.

Figura 3. Toxicidade a organismos anaeróbios, expressa sob a forma de comparação do volume de biogás produzido com relação ao controle, expostos a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*”.



R_C = controle; **R₁** = reator contendo 2% de lixiviado “*in natura*”; **R₂** = reator contendo 4% de lixiviado “*in natura*”; **R₃** = reator contendo 6% de lixiviado “*in natura*”; **R₄** = reator contendo 8% de lixiviado “*in natura*”; **R₅** = reator contendo 10% de lixiviado “*in natura*”.

Analisando a Figura 3, pode-se observar que o lixiviado “*in natura*” proveniente do aterro sanitário da cidade de João Pessoa é tóxico a organismos anaeróbios. Verifica-se que no reator controle, R_C, (sem adição de lixiviado), a amostra foi totalmente biodegradada enquanto que para os ensaios com amostras de lixiviado, foi necessário um maior tempo para o início da produção de biogás, bem como para sua estabilização.

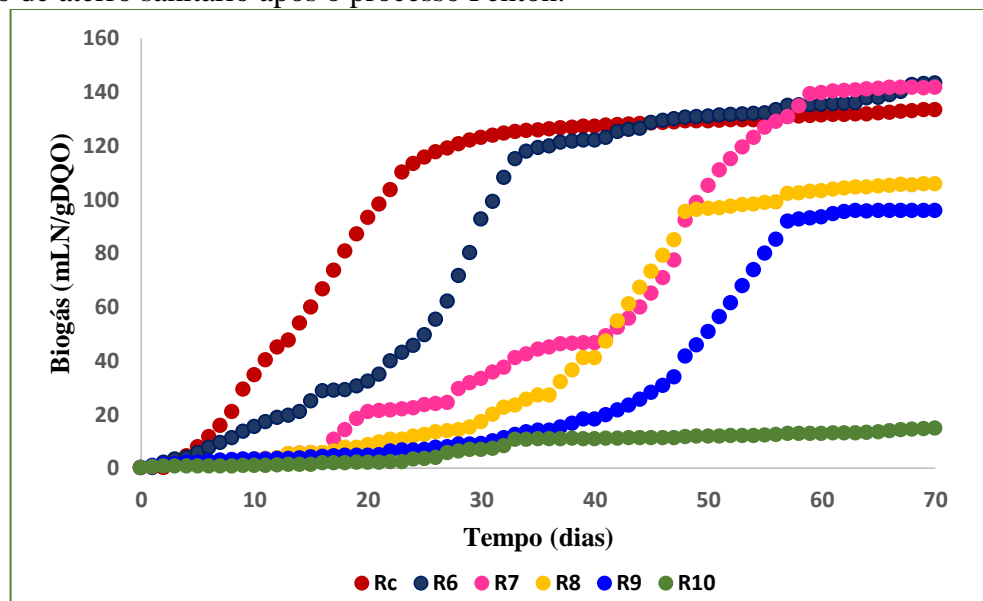
Observa-se ainda que, a medida que se aumenta a quantidade de lixiviado adicionada, tem-se um comportamento diferente no processo de biodegradação. Ou seja, quanto maior a concentração de lixiviado, maior é o tempo necessário para adaptação dos microrganismos anaeróbios e, conseqüentemente, maior é o tempo requerido para conversão da matéria orgânica a biogás.

Para o lixiviado “*in natura*”, a toxicidade foi superior a 80% em todas as concentrações avaliadas. A fase *lag*, observada nos 10 primeiros dias para o R₁ e R₂ pode representar algum tipo de inibição. No entanto, a partir de então, pode-se observar a

aclimação dos microrganismos em relação aos componentes presentes no lixiviado, chegando a produzir 24,87 e 24,12 mLNbiogás.gDQO⁻¹, respectivamente. Os demais reatores com amostras de lixiviado “*in natura*” apresentaram sinal de forte inibição ou até mesmo toxicidade, com produção de biogás de 2,71, 2,84 e 2,18 mLNbiogás.gDQO⁻¹ nos reatores R₃, R₄ e R₅, respectivamente, até o final do teste, com inibição superior a 97% em relação ao controle (Tabela 13).

Na Figura 4, os efeitos de inibição/toxicidade devido a adição de volumes crescentes de lixiviado de aterro sanitário após o tratamento Fenton são apresentados.

Figura 4. Toxicidade a organismos anaeróbios, expressa sob a forma de comparação do volume de biogás produzido com relação ao controle, expostos a diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário após o processo Fenton.



R_C = controle; R₆ = reator contendo 2% de efluente Fenton; R₇ = reator contendo 4% de efluente Fenton; R₈ = reator contendo 6% de efluente Fenton; R₉ = reator contendo 8% de efluente Fenton; R₁₀ = reator contendo 10% de efluente Fenton.

Analisando-se o comportamento dos reatores R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ (Figura 4), aos quais foram adicionados efluente do processo Fenton, pode-se observar que a produção de biogás foi mais efetiva do que quando empregado o lixiviado “*in natura*”. Nos primeiros cinco dias, a produção de biogás no R_C e no R₆ foi praticamente a mesma, em torno de 6,0 mLNbiogás.gDQO⁻¹. Contudo, a fase *log* do R₆ decaí em relação ao controle, apresentando uma redução de 66%, no 20º dia. Esse comportamento mostra que mesmo não havendo inibição da atividade dos microrganismos anaeróbios, um maior tempo é requerido para a adaptação dos microrganismos e estabelecimento da máxima atividade. Contudo, a produção

de biogás supera a produção no reator controle, chegando a produzir 107% do volume de R_c em 70 dias de monitoramento. Uma inibição temporária pode ser observada nos ensaios quando maiores concentrações de efluente Fenton foram adicionadas (R_7 , R_8 , R_9 e R_{10}). O comportamento do R_7 a partir do 18º dia pode exemplificar a aclimatação dos microrganismos em relação aos componentes presentes no efluente Fenton. Observa-se a produção de biogás no R_7 correspondeu a $141,61 \text{ mL Nbiogás.gDQO}^{-1}$ no término do experimento, superando a produção no controle.

Os valores de produção de biogás, assim como, a inibição em relação a amostra controle são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Volume de biogás produzido para diferentes concentrações de lixiviado antes e após o tratamento Fenton.

Amostra	Produção de biogás		
	(mLNbiogás/gDQO)	% Biogás	% Inibição
Controle	133,25	-	-
R1	24,87	18,66	81,34
R2	24,12	18,10	81,90
R3	2,71	2,03	97,97
R4	2,84	2,13	97,87
R5	2,18	1,64	98,36
R6	143,15	107,43	-
R7	141,61	106,27	-
R8	105,67	79,30	20,70
R9	95,81	71,90	28,10
R10	14,74	11,06	88,94

LI: lixiviado “in natura”; EF: efluente Fenton.

5.3.2 Ensaios de toxicidade aeróbia

A toxicidade do lixiviado a organismos aeróbios foi avaliada através do teste de respirometria. Observando-se os valores obtidos nos ensaios (Tabela 14), percebe-se que com o aumento do percentual do substrato (2 a 15%) há um aumento na concentração de DQO utilizada, sendo maior no efluente Fenton. Tal fato pode ser melhor observado nas frações biodegradáveis da DQO (fb), chegando a 42,1% (ensaio realizado com 100 mL).

Tabela 14. Matéria orgânica metabolizada no teste de toxicidade

DQO metabolizada durante o teste				Teste respirométrico			
Substrato	DQO (mg/L)	DQOu (mg/L)	Fb (%)	DQOrb (mg/L)	DQOlb (mg/L)	Frb (%)	Flb (%)
Acetato	120	120	100	120	-	100	-
LI 2%	99,8	1,13	1,13	1,33	0,91	59	41
LI 4%	199,6	3,98	1,99	1,57	1,24	56	44
LI 6%	299,5	5,47	1,83	2,68	2,79	49	51
LI 8%	399,3	7,69	1,92	4,40	3,29	57	43
LI 10%	499,1	10,69	2,14	4,72	5,96	44	66
LI 15%	748,6	17,42	2,33	11,74	5,68	67	33
EF 2%	14,7	3,19	21,4	2,01	1,18	63	37
EF 4%	29,3	6,67	22,7	3,96	2,70	59	41
EF 6%	44,0	13,79	31,3	8,54	5,24	62	38
EF 8%	58,6	24,22	41,3	16,10	8,12	66	34
EF 10%	73,3	30,83	42,1	24,30	6,53	79	21

LI = lixiviado “*in natura*”; EF = efluente Fenton; DQO = DQO do lixiviado (mg.L^{-1}); DQOu = DQO utilizada (mg.L^{-1}); Fb = fração biodegradável da DQO afluente, durante o teste; DQOrb = DQO rapidamente biodegradável (mg.L^{-1}); DQOlb = DQO lentamente biodegradável (mg.L^{-1}); Frb = fração de DQO rapidamente biodegradável; Flb = fração de DQO lentamente biodegradável.

O material biodegradável (DQO utilizada) presente no substrato é metabolizado pelos microrganismos, ou seja, os microrganismos aeróbios utilizam esse material para os seus processos catabólico e anabólico, podendo estes serem observados pelo consumo do oxigênio e crescimento da massa de lodo ativo, respectivamente. Esse material biodegradável é dividido em duas frações: rapidamente (Frb) e lentamente (Flb) biodegradável. Para todos os percentuais de substrato avaliados, os maiores valores foram obtidos para a fração rapidamente biodegradável, sendo acima de 50% no efluente Fenton (Tabela 14). Isso mostra que a aplicação do processo oxidativo para o tratamento de lixiviado melhorou as características do mesmo, tornando biodegradável grande parte do material recalcitrante.

A avaliação da toxicidade a organismos aeróbios, através do teste de respirometria, pode ser observada pela taxa de consumo de oxigênio (TCO) utilizada na degradação da matéria orgânica. Inicialmente, a TCO apresentou um decaimento até que permaneceu constante, caracterizando a respiração endógena. Em seguida, com a adição do acetato de sódio, ocorreu o aumento da TCO devido à respiração exógena. A partir desse aumento, a TCO permaneceu constante durante um período (TCO máxima) e o material orgânico foi sendo consumido a uma taxa máxima. Após a utilização do material orgânico, a TCO voltou

para próximo do valor inicial (antes da adição do acetato). Com base na adição do substrato (acetato, lixiviado ou fenton) foram obtidas as variações nos valores de TCO ao longo do tempo. As Figuras 5 e 6 exemplificam os respirogramas obtidos no teste realizado com o lixiviado “*in natura*” e tratado, respectivamente, nos quais foram adicionados um volume correspondente a 8% (v/v) das amostras.

Figura 5. Respirograma obtido no teste de toxicidade aeróbia empregando amostra de lixiviado “*in natura*”.

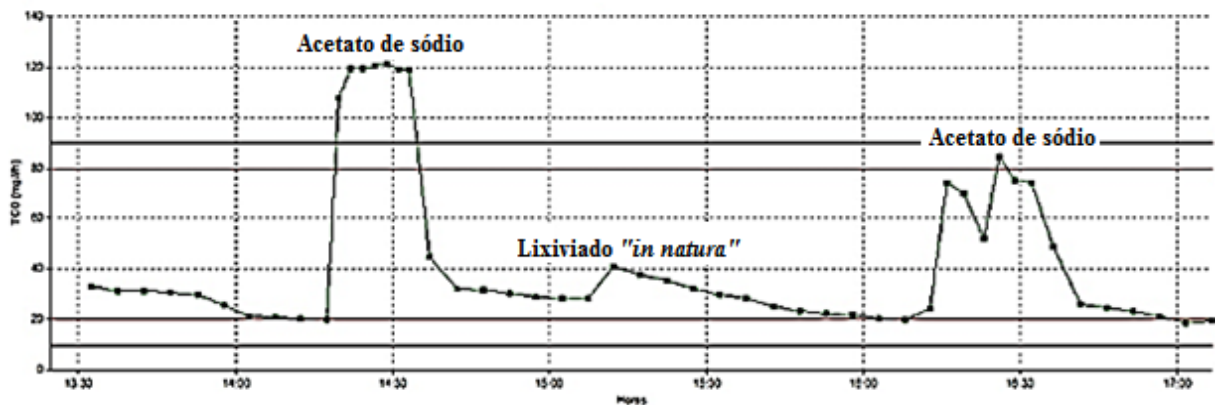
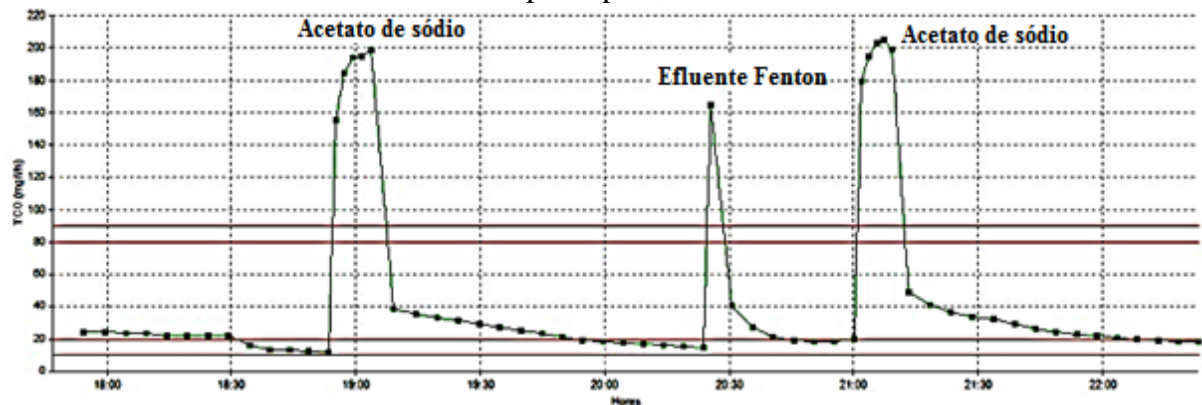


Figura 6. Respirograma obtido no teste de toxicidade aeróbia empregando amostra de lixiviado após o processo Fenton.



A realização de cada teste consistiu na adição de acetato de sódio, substrato (lixiviado “*in natura*” ou tratado) e acetato de sódio, medidos através da área do trapézio para determinação do consumo de oxigênio pelos microrganismos durante a metabolização do material orgânico ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), conforme mostrado na Tabela 15. Com base no resultado, observa-se um aumento na área com o aumento do percentual (lixiviado “*in natura*” ou efluente Fenton), isso em decorrência da maior quantidade de material (DQO) susceptível a biodegradação.

Tabela 15. Toxicidade a organismos aeróbios avaliada por meio da taxa de consumo de oxigênio antes e depois da adição de lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton.

Substrato	DQO metabolizada durante o teste		TCO			
	Acetato (mgO ₂ .L ⁻¹)	Substrato (mgO ₂ .L ⁻¹)	Acetato (mgO ₂ .L ⁻¹)	Acetato mgO ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	Substrato mgO ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹	Acetato mgO ₂ .L ⁻¹ .h ⁻¹
LI 2%	27,97	2,53	25,47	75,15	4,64	77,18
LI 4%	29,79	3,36	25,64	77,49	5,88	66,18
LI 6%	28,17	3,72	23,69	65,18	7,58	52,23
LI 8%	29,23	4,48	21,37	43,88	6,10	26,23
LI 10%	20,39	8,06	13,75	50,60	10,74	30,03
LI 15%	29,55	8,62	4,91	63,70	11,65	8,17
EF 2%	31,21	1,69	31,88	108,24	7,94	144,73
EF 4%	29,36	3,74	30,44	96,09	16,20	117,70
EF 6%	29,07	7,42	30,37	86,41	34,26	93,05
EF 8%	37,37	12,14	38,81	72,17	71,77	81,90
EF 10%	31,28	13,04	33,45	67,49	88,52	75,79

LI: lixiviado “*in natura*”; EF: efluente Fenton.

Observando-se os valores obtidos para as concentrações de material orgânico (acetato de sódio) antes e após a adição do lixiviado, obtém-se a inibição dos microrganismos aeróbios (Tabela 15). Os percentuais de inibição (pela redução da área) foram de 8,93%, 13,93%, 15,90%, 26,89%, 32,56% e 83,38% para os percentuais de lixiviado bruto de 2, 4, 6, 8, 10 e 15%, respectivamente. Tal fato pode ser explicado pela toxicidade do mesmo, uma vez que quanto maior o percentual de lixiviado, maior o efeito tóxico aos microrganismos aeróbios, verificado pela redução da área ao se adicionar a mesma concentração inicial de acetato.

No entanto, os valores obtidos para o efluente Fenton não mostraram reduções na área para nenhum dos percentuais utilizados, produzindo assim, um aumento nas concentrações (área) para o acetato de sódio após Fenton. Os aumentos foram de 2,15 e 6,94 para os testes com aplicação de 2% e 10% de efluente Fenton, respectivamente. Tal fato pode estar associado à presença de material remanescente do substrato anterior (acetato de sódio adicionado no início do teste – primeiro pico da Figura 3; e do efluente Fenton – segundo pico da Figura 3).

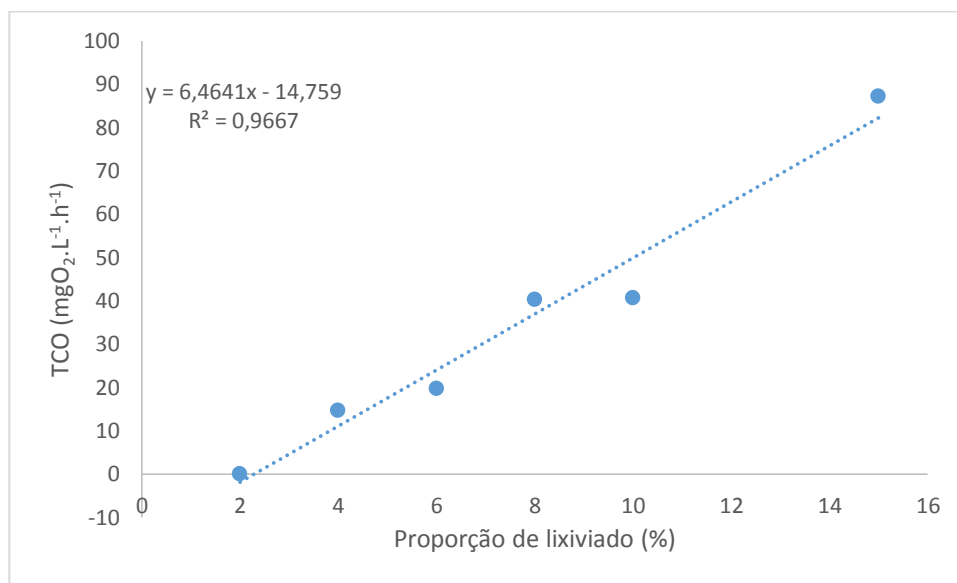
Outro fator importante a ser observado é a TCO (Tabela 15). Quanto maior o percentual de lixiviado maior foi a TCO, sendo a mínima de 4,64 mgO₂.L⁻¹ h para o percentual de 2% e máxima de 11,65 mgO₂.L⁻¹ h para o percentual de 15% de lixiviado bruto. Com o aumento dos percentuais de lixiviado é possível observar uma redução da TCO do acetato após a adição do lixiviado, apresentando um efeito de inibição da atividade aeróbia de

14,59%, 19,76%, 40,22%, 40,65% e 87,17% para os percentuais de lixiviado de 4, 6, 8, 10 e 15%, respectivamente.

Com relação ao efluente Fenton, este não apresentou efeito tóxico aos microrganismos. Como já mostrado através da área, os valores de TCO do acetato após o Fenton foram aumentados para todos os percentuais estudados.

Na Figura 7 o efeito da adição de diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário “in natura” sobre a taxa de consumo de oxigênio pode ser observado.

Figura 7. Taxa de consumo de oxigênio em função da proporção de lixiviado utilizada.



Com base na avaliação dos diferentes percentuais sobre a inibição dos microrganismos aeróbios, foi possível obter o valor de CE₅₀ correspondente a 10,02%.

Como forma de avaliar a toxicidade a organismos aeróbios, a literatura cita o emprego de testes de toxicidade aguda utilizando a bactéria *Allivibrio fischeri* como organismo-teste. Embora *A. fischeri* não seja um organismo constituinte da comunidade microbiana do lodo aeróbio, este microrganismo é considerado um substituto para prever a toxicidade em sistemas de lodos ativados (KALCIKOVÁ et al., 2015).

A toxicidade do lixiviado de aterro sanitário, após o tratamento Fenton, a organismos aeróbios foi avaliada por Costa et al. (2018). Os autores utilizaram a *A. fischeri* como organismo teste para prever a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário com características recalcitrantes e elevado CE₅₀=13%. De acordo com os autores, o processo Fenton foi eficaz para reduzir a toxicidade e prevenir a intoxicação de organismos aeróbios presentes em

sistema de lodo ativado. Após o processo oxidativo, uma redução da toxicidade foi observada, com $CE_{50}=53\%$.

Corroborando com os resultados, uma redução da toxicidade de lixiviado a bactérias aeróbias também foi observada por Kalciková et al. (2015). De acordo com os autores, quando aplicado o processo Fenton, uma redução correspondente a 66% foi observada para *A. fischeri*.

De acordo com a literatura, bem como os resultados obtidos neste trabalho, o processo Fenton é uma boa alternativa para o pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, antes da aplicação de processos biológicos aeróbios.

5.3.3 Ensaios de toxicidade aguda

5.3.3.1 Teste de toxicidade utilizando *Daphnia magna*

Inicialmente, os testes de toxicidade aguda com *D. magna* foram realizados usando uma substância de referência, o dicromato de potássio. O valor de CE_{50} obtido foi de 1,7 (faixa recomendada: 0,6 a 2,1 $mg.L^{-1}$) com índice de mortalidade sempre inferior a 10%. Desse modo, os organismos estavam viáveis e o teste foi validado (ABNT NBR 12713, 2016).

Após verificada a sensibilidade dos organismos, o efeito de imobilidade do organismo-teste em cada concentração após 48h de exposição foi observado. Na Tabela 16 são apresentados os resultados para o lixiviado “in natura” e na Tabela 17 os dados para o efluente Fenton.

Analisando-se os dados contidos na Tabela 16, observa-se que mesmo em uma baixa concentração (3,125%), o lixiviado “in natura” mostrou-se tóxico a *D. magna*. Dos 20 neonatos expostos em cada teste, três apresentaram imobilidade nesta concentração. Quando houve o aumento da concentração para 12,5%, a imobilidade/mortalidade observada foi de 100%. Desse modo, os testes de toxicidade mostraram um valor de CE_{50} correspondente a 5,85%.

A toxicidade do lixiviado de aterro sanitário “in natura” geralmente é associada as concentrações de nitrogênio amoniacal, alcalinidade e DQO inerentes aos lixiviados. Além desses, a toxicidade tem sido associada a presença de compostos orgânicos (AMARAL et al. 2017; SCANDELA et al. 2017). A concentração de nitrogênio amoniacal observada no

lixiviado “*in natura*” foi elevada (cerca de 2504,0 mg L⁻¹), podendo justificar o potencial tóxico do lixiviado proveniente do aterro sanitário de João Pessoa, PB.

Tabela 16. Resultados dos ensaios de toxicidade com *D. magna* para o lixiviado “*in natura*” após 48 h de exposição.

Ensaio	Amostra	Réplicas (ind. Imóveis/ total ind. Expostos) <i>D. magna</i>				Total de ind. Imóveis/ total ind. expostos	% imobilidade
		1	2	3	4		
1	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	0,78%						
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	1,56%						
	LI	1/5	0/5	0/5	2/5	3/20	15
	3,125%						
	LI	4/5	2/5	3/5	2/5	11/20	55
6,25%							
LI	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100%	
12,5%							
2	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	% imobilidade
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	0,78%						
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	1,56%						
	LI	1/5	0/5	2/5	0/5	3/20	15
	3,125%						
	LI	2/5	4/5	4/5	3/5	13/20	65
6,25%							
LI	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100	
12,5%							
3	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	% imobilidade
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	0,78%						
	LI	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	1,56%						
	LI	1/5	0/5	1/5	0/5	2/20	10
	3,125%						
	LI	3/5	2/5	3/5	1/5	9/20	45
6,25%							
LI	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100	
12,5%							

LI: Lixiviado “*in natura*”; Ind: indivíduos.

Conforme a classificação proposta por Tankes et al. (1999) (Tabela 5), o potencial de toxicidade do lixiviado “*in natura*” proveniente do aterro sanitário de João Pessoa é considerado moderado.

Uma redução da toxicidade pouco significativa foi observada para o efluente do processo Fenton. Analisando a Tabela 17 observa-se que, quando os neonatos foram expostos a concentração de 25% do efluente Fenton, o número de indivíduos imóveis correspondeu a

mais de 50%. Após 48 horas de exposição, o efluente Fenton foi tóxico para as *Daphnias* com CE_{50} correspondente a 21,96. Apesar de apresentar uma redução na toxicidade (a amostra tratada foi três vezes menos tóxica que a amostra bruta), o lixiviado após o processo Fenton é classificado como levemente tóxico.

Tabela 17. Resultados dos ensaios de toxicidade em *D. magna* para o efluente Fenton após 48 h de exposição.

Ensaio	Amostra	Réplicas (ind. Imóveis/ total ind. Expostos) <i>D. magna</i>				Total de ind. Imóveis/ total ind. expostos	% imobilidade
		1	2	3	4		
1	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 3,125%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 6,25%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 12,5%	1/5	2/5	0/5	1/5	4/20	20
	EF 25%	2/5	3/5	2/5	3/5	10/20	50
	EF 50%	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100%
	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	% imobilidade
	EF 3,125%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
2	EF 6,25%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 12,5%	2/5	1/5	1/5	2/5	6/20	30
	EF 25%	3/5	4/5	4/5	2/5	13/20	65
	EF 50%	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100
	Controle	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	% imobilidade
	EF 3,125%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 6,25%	0/5	0/5	0/5	0/5	0/20	0
	EF 12,5%	2/5	3/5	3/5	3/5	11/20	55
3	EF 25%	3/5	5/5	4/5	3/5	15/20	75
	EF 50%	5/5	5/5	5/5	5/5	20/20	100

EF: Efluente Fenton; **Ind:** indivíduos.

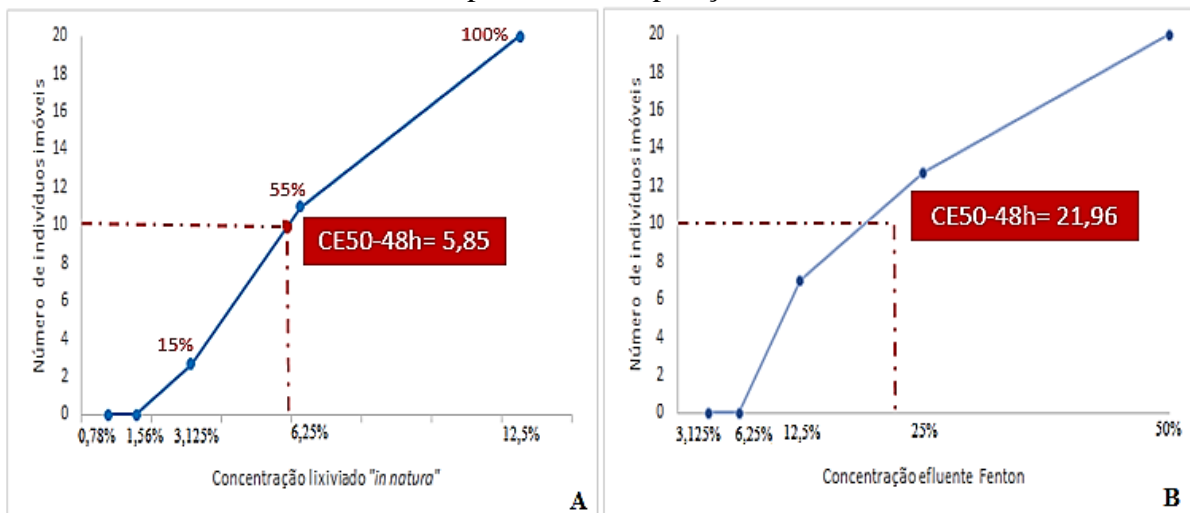
Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Costa et al. (2018). Os autores observaram que o processo Fenton não possibilitou remoção completa da toxicidade do lixiviado.

Alguns autores reforçam a importância da realização de testes de toxicidade quando os processos oxidativos são empregados. A toxicidade pode estar associada a presença de oxidantes químicos residuais ou tempo de reação insuficiente para completa degradação dos mesmos (FERNANDES et al. 2018; HUANG e WANG, 2007).

Wang et al. (2016) observaram aumento na toxicidade de lixiviado para *D. magna*, após o tratamento com Fenton. De acordo com os autores, tal incremento pode ser explicado pelo fato de que, os compostos intermediários formados durante a oxidação apresentaram toxicidade maior do que os compostos iniciais presentes no lixiviado. O mesmo foi observado por Gotvajn et al. (2011).

Na Figura 8 são apresentados os resultados do teste de toxicidade para as *D. magna* empregando alíquotas de lixiviado “*in natura*” e efluente Fenton.

Figura 8. Toxicidade em *D. magna* para “lixiviado “*in natura*”(A) e efluente Fenton (B) após 48 h de exposição.

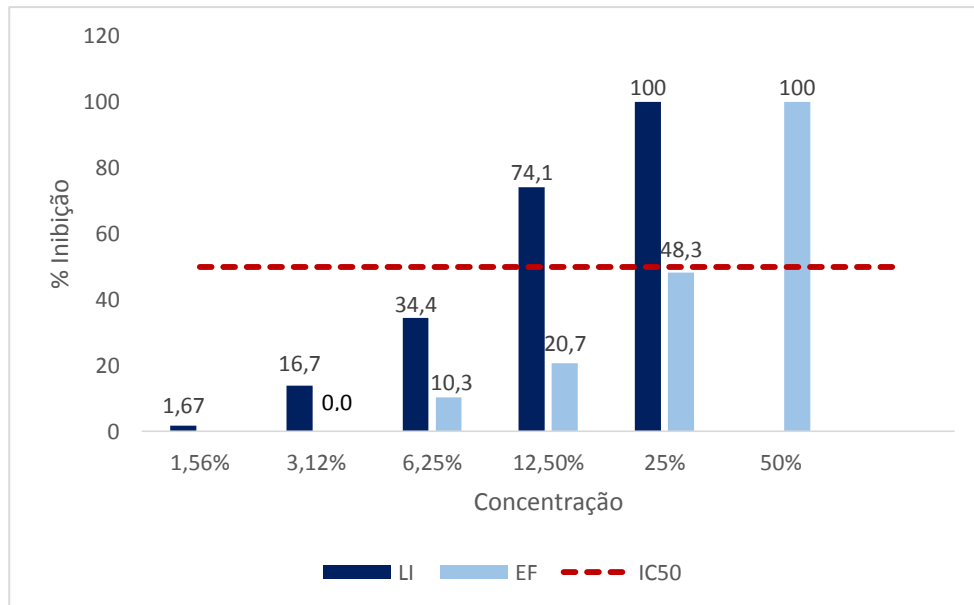


5.3.3.2 Ensaio de toxicidade utilizando *Lactuca sativa*

Os dados dos ensaios de toxicidade aguda para o organismo *L. sativa*, com o lixiviado “*in natura*” e o efluente do Fenton são apresentados a seguir. Os resultados são expressos em termos de comparação percentual com relação ao grupo controle.

O ensaio de germinação apresentado na Figura 9 evidenciou toxicidade aguda tanto nas amostras de lixiviado “*in natura*” quanto nas amostras submetidas ao processo Fenton.

Figura 9. Percentual de inibição de germinação em *L. sativa* exposta a diferentes concentrações do lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton.



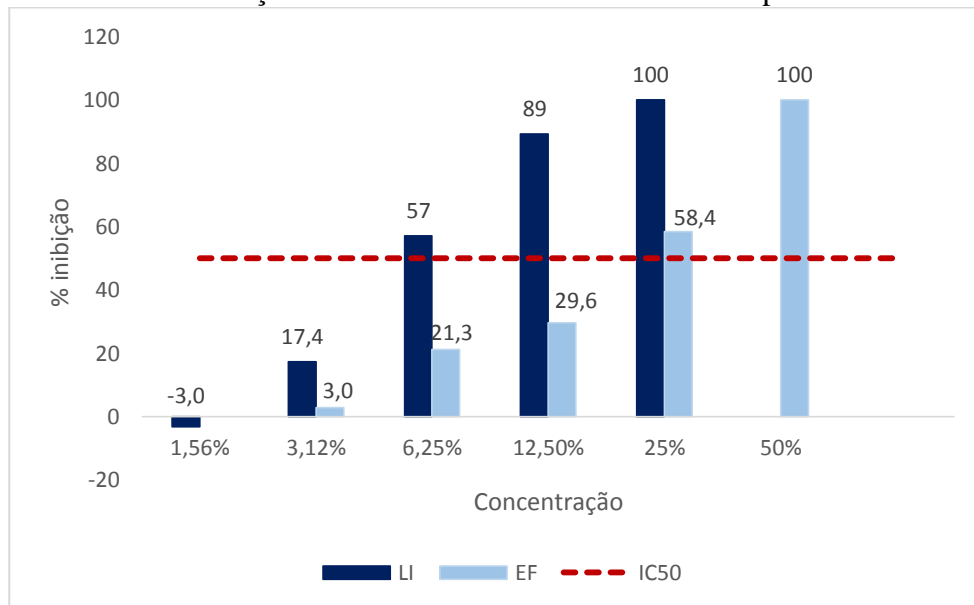
LI: lixiviado “*in natura*”; **EF:** efluente Fenton.

Nas sementes expostas ao lixiviado “*in natura*”, observou-se que todas as concentrações de exposição inibiram a germinação. Quando as sementes foram expostas a uma concentração de 12,5% de lixiviado, uma inibição de 74% na germinação foi observada, denotando a elevada toxicidade do lixiviado. Mesmo após o tratamento Fenton, a maioria das concentrações (exceto 3,12%) causaram inibição na germinação. No entanto, apenas a concentração de 50% apresentou toxicidade aguda, com inibição de 100%.

A presença de toxicidade aguda nas amostras de lixiviado “*in natura*” e tratado também foi constatada com a avaliação do crescimento radicular. Entretanto, a inibição do crescimento radicular foi mais evidente nas amostras de lixiviado “*in natura*”, como pode ser observado na Figura 10.

Observa-se que o crescimento médio das plântulas variou de acordo com o percentual de amostra utilizado, onde soluções menos concentradas possibilitaram um maior desenvolvimento das mesmas, aproximando-se ao valor obtido para a amostra controle

Figura 10. Percentual de inibição do crescimento radicular em *L. sativa* exposta a diferentes concentrações do lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton.



LI: lixiviado “*in natura*”; EF: efluente Fenton.

Na Tabela 18 encontram-se os valores médios de crescimento das plântulas de *L. sativa* expostas a concentrações crescentes de lixiviado antes e após o tratamento Fenton.

Tabela 18. Crescimento médio das plântulas de *L. sativa* expostas a diferentes concentrações de lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton.

Amostra	% amostra	Crescimento médio das plântulas (cm)	
Controle negativo	0,00	5,03	
	1,56	5,18	
	3,12	4,15	
	Lixiviado	6,25	2,01
	“in natura”	12,5	0,54
		25,0	0,0
Efluente Fenton	3,12	4,88	
	6,25	3,96	
	12,5	3,54	
	25,0	2,09	
	50,0	0,0	

Após o tratamento Fenton, observou-se uma redução na toxicidade do lixiviado. Comparando-se o crescimento das plântulas obtido para o lixiviado “*in natura*” e tratado quando expostas a 12,5% da amostra, um aumento no crescimento da plântula exposta ao efluente Fenton de 85% em relação ao comprimento médio da plântula exposta ao lixiviado “*in natura*” foi observado.

Estes resultados indicam que o tratamento oxidativo Fenton aplicado ao lixiviado de aterro sanitário apresentou limitações quanto à eliminação de compostos fitotóxicos.

Embora estudos abordando a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário a sementes de alface sejam raros, alguns autores relatam o efeito fitotóxico do mesmo. Turki et al. (2013), avaliando os efeitos da toxicidade de lixiviados “*in natura*” proveniente de um aterro sanitário na Tunísia sobre o desenvolvimento das plântulas, concluíram que o lixiviado é altamente tóxico, inibindo completamente a germinação das sementes de tomate (*Lycopersicon esculentum*). No entanto, após o tratamento Fenton, uma redução de 75% na toxicidade foi observada.

Klauck et al. (2013) observaram uma redução no crescimento da raiz de *A. cepa* a concentrações de 5%, 50% e 100%. No entanto, apenas a concentração de 100% causou uma redução maior que 50% quando comparada com o grupo controle. A inibição relativa observada foi de 83,7%. Resultados semelhantes foram obtidos por Bortolotto et al. (2009), os quais avaliaram o potencial tóxico e genotóxico de lixiviados de aterros sanitários do sul do Brasil usando *A. cepa* como organismo indicador. O lixiviado não tratado resultou em uma inibição significativa do crescimento das raízes a partir da concentração de 40%, e, na concentração de 100%, a inibição observada foi de 87,8%, bem como, danos ao DNA das células meristemáticas de *A. cepa*. No caso do efluente Fenton, nenhuma das concentrações testadas levou a uma significativa toxicidade. Os autores concluíram que a redução dos níveis de toxicidade está associada a diminuição nos níveis de DQO.

6.0 CONCLUSÕES

O lixiviado proveniente do aterro sanitário metropolitano da cidade de João Pessoa – PB, apresentou elevada concentração de matéria orgânica expressa pelos parâmetros químicos, tais como cor, $Ab_{S_{254}}$, DQO e baixa razão DBO_5/DQO denotando que são lixiviados com características recalcitrantes.

No processo Fenton, com pH 2,0, concentrações de ferro de 12 g.L^{-1} e razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ igual a 9, foram propiciadas remoções de 90% da cor, cerca de 86% da DQO e elevação da relação DBO_5/DQO de 60%.

Em relação à extração e identificação dos compostos orgânicos, o emprego da ELL seguida da CG-EM possibilitou a identificação de 43 compostos orgânicos nas amostras de lixiviado “*in natura*” e no efluente Fenton (cuja similaridade foi superior a 50% com a biblioteca NIST). Dessa totalidade, 63% foram removidos pelo processo oxidativo e 15 compostos foram identificados como subprodutos da oxidação.

Analisando os dados advindos dos ensaios de toxicidade foi constatado que, mesmo apresentando elevadas eficiências de remoção dos parâmetros físico-químicos, o processo Fenton não produziu um efluente atóxico para todos os organismos testes. Os resultados indicaram fitotoxicidade em *L. sativa*, quando expostas a baixas concentrações do lixiviado tratado (25%), uma inibição acima de 58% foi observada. Nos testes de toxicidade aguda empregando *D. magna*, apesar de apresentar uma redução 63% na toxicidade, o efluente do processo Fenton é classificado como levemente tóxico (CE_{50} 21,96).

Quanto à toxicidade a organismos anaeróbios, os resultados do teste de BMP mostraram reduções significativas quanto ao potencial tóxico do lixiviado após o tratamento oxidativo Fenton, apenas na proporção de 10% do efluente Fenton inibição acima de 50% na produção de biogás em relação ao controle, ao final de 70 dias, foi observada.

Dentre os organismos-teste empregados, apenas o teste com organismos aeróbios não apresentou resposta positiva à toxicidade para o efluente Fenton. Não foi observado diminuição da TCO em nenhuma das proporções avaliadas, e consequentemente, toxicidade. Observou-se um incremento da TCO de 2,15 e $6,94 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para os testes com aplicação de 2% e 10% de efluente Fenton, respectivamente.

Embora o processo Fenton seja reconhecidamente eficiente na remoção de poluentes presentes em lixiviados de aterro sanitário, o efluente do processo Fenton obtido neste estudo apresentou características físico-químicas acima dos limites permitidos para lançamento em corpos hídricos, bem como, limitações quanto à remoção de compostos orgânicos, o que contribuiu para a presença de toxicidade mesmo após o tratamento, sendo necessário a adoção de um sistema de pós tratamento.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.713: **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2016.
- ALBUQUERQUE, T. L. A. automação de biorreatores de membrana utilizando a plataforma ARDUINO. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, 2017
- AMARAL, M. C. S.; MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C. Characterization of residual organic compounds of aerobic degradation of landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 0, p. 1-8, 2017.
- AMARAL, M. C. S.; FERREIRA, C. F. A.; LANGE, L. C.; AQUINO, S. F. Characterization of landfill leachates by molecular size distribution, biodegradability, and inert chemical oxygen demand. *Water Environment Research*, v. 81, n.5, 2009.
- ANGELIDAKI, I.; ALVES, D.; BOLZONELLA, L.; CAMPOS, J. L.; GUWY, A. J.; KALYUZHNYI, S.; JENICEK, P.; van LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci. Technol.*, v. 59, p. 927-934, 2009.
- APHA, A. W. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution control Federation, 2012.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BADERNA, D.; MAGGIONI, S.; BORIAN, E.; GEMMA, S.; MOLTENI, M.; LOMBARDO, A.; COLOMBO, A.; BORDONALI, S. D.; ROTELLA, G.; LODI, M.; BENFENATI, E. A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill's leachate: Chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environmental Research*, v. 111, p. 603-613, 2011.
- BALLANTYNE, B.; SNELLINGS, W. M.; NORRIS, J. C. Respiratory peripheral chemosensory irritation, acute and repeated exposure toxicity studies with aerosols of triethylene glycol. *J. Appl. Toxicol.* v. 26, p. 387–396, 2006.

BASHIR, M.J.K., AZIZ, H.A., YUSOFF, M.S. New sequential treatment for mature landfill leachate by cationic/anionic and anionic/cationic processes: Optimization and comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 92–102, 2011.

BAUN, A.; LEDIN, A. REITZEL, L. A.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills – chemical analysis and toxicity tests. **Water Research**, v. 38, p.3845-3858, 2004.

BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 83, p. 1323-1338, 2008.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BORTOLOTTI, T., BERTOLDO, J. B.; da SILVEIRA, F. Z.; DEFAVERI, T.M., SILVANO, J., PICH, C. T. Pich CT. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 28, p. 288–293, 2009.

BRASIL. **Resolução nº 430/ 2011 do CONAMA**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente–CONAMA. Brasília –DF: CONAMA, 13 de maio de 2011.

BUDI, S.; SULIASIH, B.A.; OTHMAN, M. S.; HENG, L. Y.; SURIF, S. Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. **Waste Management**, v. 55, p. 231-237, 2016.

CAMPOS, J.C.; MOURA, D.; COSTA, A.P.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F.V.F.; CAMMAROTA, M.C. Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **J. Environ. Sci. Health., Part A**, v. 48, p. 1105–1113, 2013.

CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, I. N.; LUPATINI, G.; SILVA, J. D. **Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos**. Brasil, Rio de Janeiro, 2003.

CAVALCANTI, A. S.; HÉLCIO, J. I. F.; COSTA, M. D. P.; PANCOTTO, J. V. S.; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) solar no pré-tratamento do chorume. **AUGMDOMUS**, v. 5, n. 1, p. 141-153, 2013.

CHEIBUB, F.; CAMPOS, J.C.; da FONSECA, F.V. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. **J. Environ. Sci. Health., Part A**, v. 49, p. 1718–1726, 2014.

CHIAN, E.S.K; DEWALLE, F.B. Sanitary landfill leachates and their treatment. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 102, p. 411-31, 1976.

CHOU Y-C.; LO S-L.; KUO J.; YEN, C-J. Microwave-enhanced persulfate oxidation to treat mature landfill leachate. **J Hazard Mater**, v. 284, p. 83–91, 2015.

COHEN, P. A.; TRAVIS, J. C.; KEIZERS, P. H. J.; DEUSTER, P.; VENHUIS, B. J. Four experimental stimulants found in sports and weight loss supplements: 2-amino-6-methylheptane (octodrine), 1,4-dimethylamylamine (1,4-DMAA), 1,3- dimethylamylamine (1,3-DMAA) and 1,3-dimethylbutylamine (1,3-DMBA). **Clinical Toxicology**, v. 56, n. 6, p. 421-426, 2017.

CONTRERA, R.; SARTI, A.; C_ESAR, M.; ALVES, A.; CASTRO, D.; FORESTI, E.; ZAIAT, M.; SCHALCH, V. Ethanol addition as a strategy for start-up and acclimation of na AnSBBR for the treatment of landfill leachate. **Process Biochem**, v. 8, p. 1767-1777, 2013.

COSTA, F. M.; DAFLON, S. D.; BILA, D. M.; FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v. 76, p. 606-613, 2018.

COTMAN, M.; ZARGOC-KONCAN, J. e ZGAJNAR-GOTVAJN, A. The Relationship Between Composition and Toxicity of Tannery Wastewater. **Water Science Technology**, v. 49, n. 1, p. 39-46, 2004.

COVINICH, L.G.; BENGOCHEA, D.I.; FENOGLIO, R. J.; AREAL, M. C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 4, n. 3, p. 56-70, 2014.

Da ROCHA, M.S.; ARNOLD, L.L.; De OLIVEIRA, M.L.; CATALANO, S.M.; CARDOSO, A.P.; PONTES, M.G.; FERRUCIO, B., DODMANE, P.R.; COHEN, S.M.; De CAMARGO, J.L. Diuroninduced rat urinary bladder carcinogenesis: mode of action and human relevance evaluations using the International Programme on Chemical Safety framework. **Crit. Rev. Toxicol.**, v. 44, p. 393–406, 2014.

DANTAS, E. R. B.; SILVA, E. J.; LOPES, W. S.; NASCIMENTO, M. R.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T. Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. **Environmental Technology**, 2019.

EL-FADEL, M.; BOU-ZEIDA, E.; CHAHINE, W.; ALAYLIC, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, n. 3, p. 269-282, 2002.

FELICI, E. M.; KURODA, E. K.; YAMASHITA, F.; SIVLA, S. M. C. P. Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por

coagulação química – floculação – sedimentação. **Rev Eng Sanit Ambient**, v. 8, n. 2, p. 177-184, 2013.

FENTON, H. J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, n. 1894, p. 899-910.

FERNADES, A.; PASTORINHO, M. R.; SOUSA, A. C.; SILVA, W.; SILVA, R.; NUNES, M. J.; RODRIGUES, A. S. PACHECO, M. J. CIRIACO, L.; LOPES, A. Ecotoxicological evaluation of electrochemical oxidation for the treatment of sanitary landfill leachates. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 1, p. 24-33, 2018.

FERRAZ, F. M.; BRUNI, A. T.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E. M. Leachate/domestic wastewater aerobic co-treatment: A pilot-scale study using multivariate analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 414-419, 2016.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, P. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18 n. 1, p. 79-91, 2014.

FLINT, S.; MARKLE, T.; THOMSON, S.; WALLACE, E. Bisphenol A exposure effects and policy: a wildlife perspective. **J. Environ. Manag**, v. 104, p. 19–34, 2012.

GHOSH, P.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, A. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 259-270, 2017.

GOTVAJN, A. Z.; ZAGORC-KONCAN, J.; COTMAN, N. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process. **Desalination**, v. 275, p. 269- 275. 2011.

GWOREK, B.; DMUCHOWSKI, W.; KODA, E.; MARECKA, M.; BACZEWSKA, A. H.; BRAGOSZEWSKA, P.; SIECZKA, A.; OSINSKI, P. Impact of the municipal solid waste Łubna Landfill on environmental pollution by heavy metals. **Water**, v. 8, n.10, 2016.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the royal society a: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HE, P. J.; ZHENG, Z.; ZHANG, H.; SHAO, L. M.; TANG, Q. Y. PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition. **Science of the Total Environment**. v. 407, p. 4928–4933, 2009.

HERMAND, M.D.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Toxicity assays applied to wastewater treatment. **Talanta**, v. 65, n. 2, p. 358-366, 2005.

HOEKSTRA, E.; SIMONEAU, C. Release of bisphenol A from polycarbonate—a review. **Critic. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 53, p. 386–402, 2013.

HUANG, X.; WANG, X. M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O₃/UV. **Chemosphere**, v. 69, p. 747-754. 2007.

HUANG, Y.; WONG, C.; ZHENG, J.; BOWUMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTROM, B.; NERETIN, L.; HONG, M. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human impacts. **Environ. Int.**, v. 42, p. 91–99, 2012.

HUOVINEM, M.; LOIKKANEN, J.; NAARALA, J.; VAHAKANGAS, K. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, p. 1577–1586, 2015.

JIANG, J.Q; ZHOU, J; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal** v. 110, p. 292–300, 2013.

KALCIKOVA, G.; ZUPANCIC, M.; LEVELI, E. A.; MICLEAN, M.; ENGLANDE, A. J.; GOTVAJN, A. Z. Application of multiple toxicity tests in monitoring of landfill leachate treatment efficiency. **Environ Monit Assess**, p. 187: 489, 2015.

KAMALANATHAN, I.; PETROVSKI, Z.; BRANCO, L. C.; NAJDANOVIC-VISAK, V. Novel aqueous biphasic system based on ethyl lactate for sustainable separations: Phase splitting mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 262, p. 37–45, 2018.

KAMARUDDIN, M. A.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; HUNG, Y. T. Sustainable treatment of landfill leachate. **Appl Water Sci**, v. 5, p. 113–126, 2015.

KAMAYA, Y.; FUKAYA, Y.; SUZUKI, K. Acute toxicity of benzoic acids to the crustacean *Daphnia magna*. **Chemosphere**, v. 59, p. 255–261, 2005.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KLAUCK, C.R.; GIACOBBO, A.; ALTENHOFEN, C.G.; SILVA, L.B.; Meneguzzi, A.; BERNARDES, A.M.; RODRIGUES, M.A.S. Toxicity elimination of landfill leachate by

hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246-255, 2017.

KLAUCK, C.R.; RODRIGUES, M.A.S; SILVA, L.B. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. **Braz. J. Biol.**, v. 75, n. 2, p. S57-S62, 2015.

KLAUCK, C.R.; RODRIGUES, M. A. S.; da SILVA L. B. Toxicological evaluation of landfill leachate using plant (*Allium cepa*) and fish (*Leporinus obtusidens*) bioassays. **Waste Management and Research**, v. 31, p. 1148–1153, 2013.

KLEBER, A.; MAURER, F.; LORENZ, D.; WOLF, B.; ALBRECHT, F.; SHOPOVA, T.; SESSLER, D.; VOLK, T.; KREUER, S.; FINK, T. Metabolism of 3-pentanone under inflammatory conditions. **J. Breath Res.**, v. 10, n. 4, p. 1-11, 2016.

KOÇKAYA, E. A.; KILIÇ, A. Developmental Toxicity of Benzyl Benzoate in Rats After Maternal Exposure Throughout Pregnancy. **Environmental Toxicology**, v. 29, n. 1, p. 40-53, 2011.

KOÇKAYA, E. A.; SELMANOĞLU, G.; AYSUNKILIÇ; TURANAKAY, M. Evaluation of toxicity of benzyl benzoate in male rats. **Toxicology Letters**, v. 172, p. 211-212, 2007.

KURNIAWAN, T.A. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, n. 118, p. 83-98, 2006.

LACONI, C.; ROSSETTI, S.; LOPES, A.; RIED, A. Effective Treatment of Stabilized Municipal Landfill Leachates. **Chemical Engn. J.** v. 168, p. 1085–1092, 2011.

LAK, M.G.; SABOUR, M.R.; AMIRI, A.; RABBANI, O. Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1895- 1902, 2012.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L. P. (Coord.). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

LEE, P. Y.; CHEN, C. Y. Toxicity and quantitative structure–activity relationships of benzoic acids to *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 156-161, 2009.

LEGRINI, O. e E., Braun, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v.93, n.2, p.671-698, 1993.

LI, W., ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v.1, p. 1-10, 2010.

LIMA, L.S.M.S.; ALMEIDA, R.; QUINTAES, B.R.; BILA, D.M.; CAMPOS, J.C. Evaluation of humic substances removal from leachates originating from solid waste landfills in Rio de Janeiro State, Brazil. **J. Environ. Sci. Health, Part A**, v. 52, 828–836, 2017.

MATAVOS-ARAMYAN, S.; MOUSSAVI, M. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. **Int J Environ Sci Nat Res.**, v. 2, n. 4, 2017.

MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D.; CERBONI, L. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 886-892, 2006.

MICHALOWICZ, J. Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 37, p. 738–758, 2014.

MOHAMMAD-PAJOOH, E.; WEICHHREBE, D.; CUFF, G. Municipal landfill leachate characteristics and feasibility of retrofitting existing treatment systems with deammonification e A full scale survey. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 354-364, 2016.

MOJIRI, A.; ZIYANG, L.; TAJUDDIN, R.M.; FARRAJI, H.; ALIFAR, N. Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system. **J. Environ. Manage.**, v. 166, p. 124-130. 2016.

MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, v. 33, p. 89–101, 2013.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

NASCIMENTO FILHO, I.; MUHLEN, C. V.; CARAMÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**. v. 24, n. 4, p.554-556, 2001.

OULEGO, P.; COLLADO, S.; LACA, A.; DIAZ, M. Impact of leachat composition on the advanced oxidation treatment. **Water reserarch**, v. 88, p. 389-402, 2016.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2014.

QIN, M.; MOLITOR, H.; BRAZIL, B.; NOVAK, J.T.; HE, Z. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by advanced oxidation process. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 485-492, 2016.

RAMIREZ-SOSA, D. R.; CASTILLO-BORGES, E. R.; MENDEZ-NOVELO, R. I.; SAURI-RIANCHO, M. R.; BARCELO-QUINTAL, M.; MARRUFO-GOMES, J. M. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton-Adsorption. **Waste Management**, v. 33, p. 390-395, 2013.

RAND, G.M.; WELLS, P. G.; McCARTY, L. S. Introduction to aquatic toxicology. In: RAND, G. M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology- Effects Environmental Fate na Rick Assesment**. London, USA: Taylor e Francis, 2ed, 1995.

REICHERT, G. A., 1999, **A vermicompostagem aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação M.Sc., IPH/PPERHSA/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

REIS, B. G.; SILVEIRA, A. L.; TEIXEIRA, L. P. T. OKUMA, A. A.; LISÉTE CELINA LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Organic compounds removal and toxicity reduction of landfill leachate by commercial bakers' yeast and conventional bacteria based membrane bioreactor integrated with nanofiltration. **Waste Management**, v. 70, p. 170-180. 2017.

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

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R. SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIGOBELLO, E. S.; SCANDELAI, A. P. J.; CORSO, B. L.; TAVARES, C. R. G. Identificação de compostos orgânicos em lixiviados de aterro sanitário municipal por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. **Química Nova**. v. 35, n 6, p. 794-800, 2015.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation process in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

SCANDELAI, A. P. J.; RIGOBELLO, E. S.; OLIVEIRA, B. L. C.; TAVARES, C. R. G. Identification of organic compounds in landfill leachate treated by advanced oxidation processes. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2017.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Eds). **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo: la experiencia en México**. 1. ed. México: Instituto Nacional de Ecología, 2008. 414 p.

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. Ensayo de Toxicidad aguda con semillas de lechuga. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad del Agua: **Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Ottawa, IDRC, p. 71-79. 2004.

STRELAU, J. R. M.; CASTILHO JR, A. B.; MADUREIRA, L. A. Extração de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários e determinação por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 32, p. 19-30, 2009.

SUN, H., PENG, Y., SHI, X. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic–aerobic process: Organic removal by simultaneous denitritation and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. **Bioresource Technology**, n. 177, n. 337–345, 2015.

SYCHEY, A. Y.; ISAK, V. G. Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. **Russ. Chem. Rev.**, v. 64, p.1105–1129, 1995.

THOMAS, D. J. L.; TYRREL, S. F.; SMITH, R.; FARROW, S. Bioassays for the Evaluation of Landfill Leachate Toxicity. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews**, v. 12, n. 1, p. 83-105, 2009.

TOLLS, J.; van DIJK, J. Bioconcentration of n-dodecane and its highly branched isomer 2,2,4,6,6-pentamethylheptane in fathead minnows. **Chemosphere**, v. 47, p. 1049–1057, 2002.

TURKI N.; BELHAJ D.; JAABIRI I.; AYADI, H.; KALLEL, M.; BOUZID, J. Determination of organic compounds in landfill leachates treated by coagulation-flocculation and Fenton-adsorption. **Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology**, v. 7, n. 3, p.18–25, 2013.

WANG, G., LU, G., YINC, P.; ZHAO, L.; YU, Q. J. Genotoxicity assessment of membrane concentrates of landfill leachate treated with Fenton reagent and UV-Fenton reagent using human hepatoma cell line. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 154–162, 2016.

WANG, G.; LU G.; ZHAO J.; YIN P.; ZHAO L. Evaluation of toxicity and estrogenicity of the landfill-concentrated leachate during advanced oxidation treatment: chemical analyses and bioanalytical tools. **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, p. 16015–16024, 2016.

WANG, S., PENG, Y., MA, B., WANG, S., ZHU, G. Anaerobic ammonium oxidation in traditional municipal wastewater treatment plants with low-strength ammonium loading: widespread but overlooked. **Water Res**, v. 84, p. 66–75, 2015.

WIECZERZAK, M.; NAMIEŚNIK, J.; KUDŁAK, B. Bioassays as one of the Green 168 Chemistry tools for assessing environmental quality: A review. **Environment International**, v. 94, p. 341–361, 2016.

YAO, P. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p. S2568-S2574, 2017.

YUAN, Q.; JIA, H.; POVEDA, M. Study on the effect of landfill leachate on nutrient removal from municipal wastewater. **J. Environ, Sci.**, v. 43, p. 153-158, 2016.

ZHANG, H.; WU, X.; XIANWANG LI X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process. **Chemical Engineering Journal**. v. 210, p. 88–194, 2013.

ZHANG, Q.Q.; TIAN, B.H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. **Waste Manage.**, v. 33, p. 2277–2286, 2013.

ZHOU, X.; ZHOU, S.; FENG, X. Optimization of the photoelectrocatalytic oxidation of landfill leachate using copper and nitrate codoped TiO₂ (Ti) by response surface methodology. **PLoS ONE**, v. 12, n. 7, p. 1-18, 2017.

APÊNDICE A

Cromatogramas de CG-EM das amostras de lixiviado “*in natura*” e efluente do processo Fenton.

Figura A-1. Cromatograma obtido por CG-EM para a amostra de lixiviado “*in natura*” (pH=7,0) com tempo de retenção de 8 a 53 min).

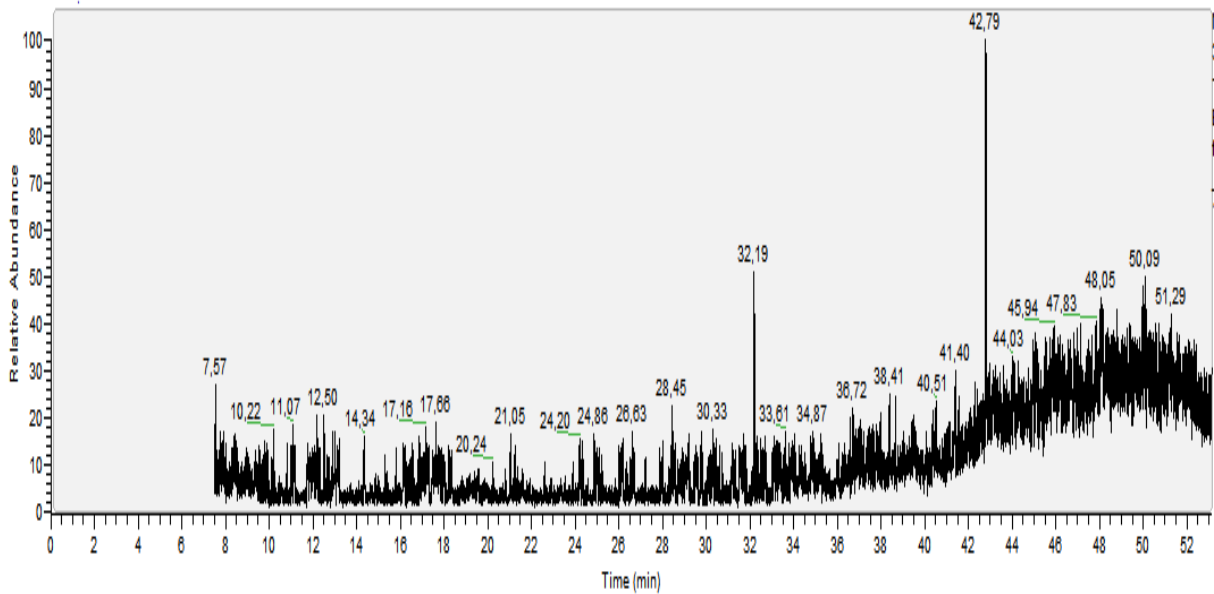
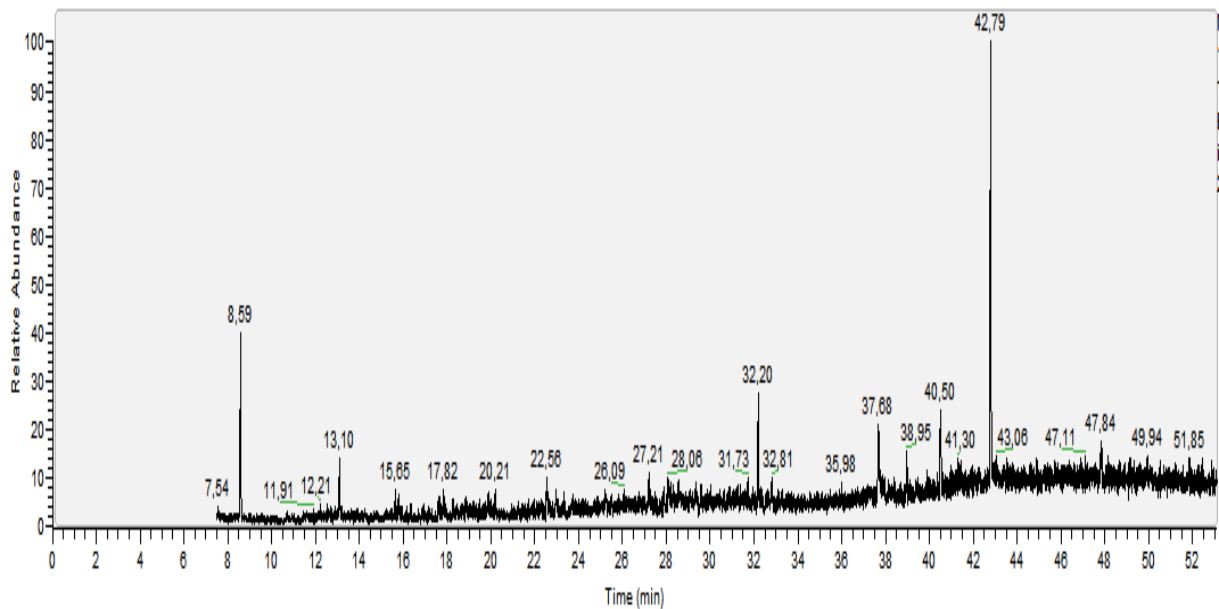


Figura A-2. Cromatograma obtido por CG-EM para a amostra do efluente Fenton (pH=7,0) com tempo de retenção de 8 a 53 min).



APÊNDICE B

Compostos orgânicos identificados na amostra de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e no efluente Fenton por CG-EM.

Tabela B-1. Compostos orgânicos identificados por CG-EM no lixiviado de aterro sanitário. “*in natura*”.

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% similaridade
Dipropylamine	C ₆ H ₁₅ N	101	21,69
Trimethylnitrosourea	C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	131	16,49
2-Quinolinecarboxylic acid	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173	31,37
Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	73	19,74
2,4,6-Tribromoanisole	C ₇ H ₅ Br ₃ O	342	11,11
beta-Carotene	C ₄₀ H ₅₆	536	78,24
Disulfiram	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄	296	16,84
Ethynylenebis(diphenylphosphine)	C ₂₆ H ₂₀ P ₂	394	17,43
Oxalicacid, diphenylester	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242	8,22
6-Nitro-m-cresol	C ₇ H ₇ NO ₃	153	14,58
Propan-2-yl N,N-dimethylphosphoramidocyanidate	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₂ P	176	24,93
2,3-Dichlorobutane	C ₄ H ₈ Cl ₂	126	21,05
Syrosingopine	C ₃₅ H ₄₂ N ₂ O ₁₁	666	11,57
N-Nitrosopiperazine	C ₄ H ₉ N ₃ O	115	38,02
Ethaverine	C ₂₄ H ₂₉ NO ₄	395	15,86
Dibenz[a,c]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	12,55
Indene	C ₉ H ₈	116	22,94
Phenyl(salicyloyloxy)mercury	C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	13,72
Glycerol formal, alpha,alpha'	C ₄ H ₈ O ₃	104	67,34
Benzidine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184	6,64
Brucine	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄	394	10,30
Methyl phenothiazin-2-yl ether	C ₁₃ H ₁₁ NOS	229	24,96
3-Methyl-1,2-dihydrocyclopenta[ij]tetraphen-1-ol	C ₂₁ H ₁₆ O	284	27,10
Triphenylsilanol	C ₁₈ H ₁₆ OSi	276	16,40
Gamabufotalin	C ₂₄ H ₃₄ O ₅	401	41,50
2-Chloropyridin-4-amine	C ₅ H ₅ ClN ₂	128	45,88
Phenyl(salicyloyloxy)mercury	C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	83,98
Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	20,45
Methoserpidine	C ₃₃ H ₄₀ N ₃ O ₄	608	100
Propanoicacid, 2-chloro-, methylester, (2S)-	C ₄ H ₇ ClO ₂	122	5,99
Hydrocortisoneacetate	C ₂₃ H ₃₂ O ₆	404	9,88
2,4,6-Trichlorophenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	196	23,84
Lumiflavine	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₂	256	36,68
9-Chloromethylantracene	C ₁₅ H ₁₁ Cl	226	49,18
Phenol, 2,2'-methylenebis(3,5,6-trichloro-	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404	10,61
4-Methyl-2-sulfanyl-4H-imidazol-5-ol	C ₄ H ₆ N ₂ OS	130	34,43
Cyclopentadecanol	C ₁₅ H ₃₀ O	226	48,15
Butylether	C ₈ H ₁₈ O	130	20,03
(2,6-Dichlorophenyl)acetonitrile	C ₈ H ₅ Cl ₂ N	185	25,66
1,3-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88	47,45
Di-n-octylphthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	50,44
Trichlormethiazide	C ₈ H ₈ Cl ₃ N ₃ O ₄ S ₂	379	18,87
Pyrazinamide	C ₅ H ₅ N ₃ O	123	23,36

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% similaridade
2-Methyl-1,1'-biphenyl	C ₁₃ H ₁₂	168	18,74
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	232	59,94
Hexachlorophene	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404	8,15
Hydrazine, tetraphenyl- (8Cl)(9Cl)	C ₂₄ H ₂₀ N ₂	336	53,24
3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	96	29,05
Beclomethasone	C ₂₂ H ₂₉ ClO ₅	408	8,44
Dibenz[a,j]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	14,28
Prednisoloneacetate	C ₂₃ H ₃₀ O ₆	402	24,26
4-Pyridineethanesulfonic a	C ₇ H ₉ NO ₃ S	187	9,91
Disilane, 1,2-dimethyl-1,1,2,2-tetraphenyl-	C ₂₆ H ₂₆ Si ₂	394	28,44
3-Methyl-1,2-dihydrocyclopenta[ij]tetraphen-1-ol	C ₂₁ H ₁₆ O	284	24,12
Ethanol, 2-(methylphenylamino)-	C ₉ H ₁₃ NO	151	51,00
Phosphoramidicacid, phenyl-, diphenylester	C ₁₈ H ₁₆ NO ₃ P	325	12,52
1-Chloro-3-nitrobenzene	C ₆ H ₄ ClNO ₂	157	31,39
3,3'-Diaminobenzidina	C ₁₂ H ₁₄ N ₄	214	10,30
4-Chloro-1,2-diaminobenzene	C ₆ H ₇ ClN ₂	142	12,71
Benoxapofen	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₃	301	9,54
1,3-Dinitro-10H-phenoxazine	C ₁₂ H ₇ N ₃ O ₅	273	22,06
2-Quinolinecarboxylic acid	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173	34,13
N-Methyloctan-1-amine	C ₉ H ₂₁ N	143	25,15
Propylgallate	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	212	37,44
m-Tolylisothiocyanate	C ₈ H ₇ NS	149	35,14
Monobutylphthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	37,56
benzo[a]pyrene 4,5 epoxide	C ₂₀ H ₁₂ O	268	55,73
2H-1-Benzopyran-2-one, 7-amino-3-phenyl-	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	237	64,22
1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl-	C ₂₄ H ₁₆ N ₂	332	56,74
Testosteronepropionate	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	344	30,64
2-Phenoxyethanol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	9,43
Nitrofurazone	C ₆ H ₆ N ₄ O ₄	198	34,62
1,3-Dioxolane, 2-heptyl-	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	60,80
	C ₇ H ₈	92	30,94
Toluene (methylbenzene)			
1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl-	C ₂₄ H ₁₆ N ₂	332	68,38
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl- (L1834)	C ₁₀ H ₁₃ N	147	16,03
Vitamin D3	C ₂₇ H ₄₄ O	384	21,05
Phthalylsulfathiazole	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₅ S ₂	403	67,33
Triphenyltinacetate	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Sn	410	13,81
3,5-Dichlorobenzenesulfonyl chloride	C ₆ H ₃ Cl ₂ O ₂ S	244	14,72
Kepone	C ₁₀ Cl ₁₀ O	486	11,48
Butanamide, N-[(acetylamino)carbonyl]-2-bromo-2-ethyl-	C ₉ H ₁₅ BrN ₂ O ₃	278	45,83
4-Chlorophenylselenol	C ₆ H ₄ ClSe	192	56,71
1-Cholanthreol, 3 metyl	C ₂₁ H ₁₆ O	284	16,71
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	48,85
Ephedrine	C ₁₀ H ₁₅ NO	165	64,84
Sulfasomizole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂	269	24,58
Diphenyldisulfide	C ₁₂ H ₁₀ S ₂	218	15,68
1-Phenylpropan-1-one	C ₉ H ₁₀ O	134	29,52
HyoscyamineHydrobromide	C ₁₇ H ₂₄ BrNO ₃	289	46,23
Phosphoramidicacid, diphenylester	C ₁₂ H ₁₂ NO ₃ P	249	11,05
2,4,6-Tribromoanisole	C ₇ H ₅ Br ₃ O	342	30,74
Cholesterylbenzoate	C ₃₄ H ₅₀ O ₂	490	17,65
Glycidylacrylate	C ₆ H ₈ O ₃	128	14,23
Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	386	5,88
Bufotalin	C ₂₆ H ₃₆ O ₆	444	17,20
Colchicine	C ₂₂ H ₂₅ NO ₆	399	40,11
3,3'-Diaminobenzidina (DAB)	C ₁₂ H ₁₄ N ₄	214	4,35

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% similaridade
Dibenz(a,h)anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	30,78
1,5-Dihydroxyanthraquinone	C ₁₄ H ₈ O ₄	240	43,82
Rescinamine	C ₃₅ H ₄₂ N ₂ O ₉	634	17,35
Ethyl 2-methylnicotinate	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165	15,03
Perylene	C ₂₀ H ₁₂	252	47,22
Octaverine	C ₂₃ H ₂₇ NO ₅	397	20,67
Retinol (vitamin A1)	C ₂₀ H ₃₀ O	286	56,52
Propanoicanhydride	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	29,82
Pyrazinoicacid	C ₅ H ₄ N ₂ O ₂	124	42,58
4-methylbenzoicacid	C ₈ H ₈ O ₂	136	46,45
Dibenzo-1,2,7,8-anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	36,54
1,4-Diamino-2,3-dihydroanthraquinone	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	240	7,43
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154	27,11
Aldosterone	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360	19,59
1,1'-Biphenyl, 4,4'-diiodo-	C ₁₂ H ₈ I ₂	406	14,89
Ergosterol	C ₂₈ H ₄₄ O	396	13,05
p-Tolueneboronicacid	C ₇ H ₉ BO ₂	136	12,06
3,5-Dinitrotoluene	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	182	14,63
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	8,69
(2-anisidine)	C ₇ H ₉ NO	123	48,32
Difenoxin	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	424	33,68
Cyclohexanecarboxylicacid, 4-butyl-, 4-ethoxyphenyl ester, trans	C ₁₉ H ₂₈ O ₃	304	10,84
Benzeneacetylchloride	C ₈ H ₇ ClO	154	21,66
1,3-Dinitro-10H-phenoxazine	C ₁₂ H ₇ N ₃ O ₅	272	41,18
Levomethamphetamine	C ₁₀ H ₁₅ N	149	8,88
17-Deoxyestradiol	C ₁₈ H ₂₄ O	256	40,61
Methylparaben	C ₈ H ₈ O ₃	152	18,91
C.I. PigmentRed 3	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₃	307	25,28
2-Phenylphenol	C ₁₂ H ₁₀ O	170	39,71
2-Ethylhexanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	40,34
4-Ethoxyaniline	C ₈ H ₁₁ NO	137	46,87
Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	47,25
2-Quinolinecarboxylic acid	C ₁₀ H ₇ NO ₂	173	21,43
1-Chloro-2-ethoxybenzene	C ₈ H ₉ ClO	156	21,38
Dibutylphthalate (DBP)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	9,27
9H-fluorene-2-carboxaldehyde	C ₁₄ H ₁₀ O	194	48,65
1,1-Diphenylhydrazine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184	15,30
Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152	12,00
Bromofos	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	264	51,52
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅	198	25,31
Coumarin, 8-acetyl-7-hydroxy-4-methyl-	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	218	16,40
Oroticacid	C ₅ H ₄ N ₂ O ₄	156	13,16
1-Propene, 3-ethoxy-	C ₅ H ₁₀ O	86	36,47
2,4,6-Trimethylpyridine	C ₈ H ₁₁ N	121	18,22
1-Naphthalenecarboxaldehyde, 2-hydroxy-	C ₁₁ H ₈ O ₂	172	17,79
5-Nitropyridin-2-ol	C ₅ H ₄ N ₂ O ₃	140	8,01
Digitoxin	C ₄₁ H ₆₄ O ₁₃	764	8,00
Colchicine	C ₂₂ H ₂₅ NO ₆	399	13,5
Methyl 3-hydroxybenzoate	C ₈ H ₈ O ₃	152	33,9
Prednisone	C ₂₁ H ₂₆ O ₅	358	27,48
9-Fluorenone	C ₁₃ H ₈ O	180	40,91
Hexachlorophene	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404	20,92
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202	30,99
Phosphoramidic acid	C ₁₂ H ₁₂ NO ₃ P	249	35,52
3-Methyl-1,2-dihydrocyclopenta[ij]tetraphen-1-ol	C ₂₁ H ₁₆ O	284	38,84

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% similaridade
Lauryl gallate	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	338	27,11
2-Chlorotoluene	C ₇ H ₇ Cl	126	36,59
Acridine, 9,10-dihydro-9,9-dimethyl-	C ₁₅ H ₁₅ N	209	16,57
2-Methoxy-4-propylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	15,86
ERGOSTEROL	C ₂₈ H ₄₄ O	396	17,82
2-Methyl-5-acetoxypyridine	C ₈ H ₉ NO ₂	151	14,28
2,4-Dichlorophenoxybutyric acid	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	148	5,92
2,4,6-Tribromoanisole	C ₇ H ₅ Br ₃ O	342	5,87
1,5-Dichloronaphthalene	C ₁₀ H ₆ Cl ₂	196	25,22
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 1-methylethyl Ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	47,09
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154	21,32
Perivin	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃	338	13,76
9H-Pyrido(3,4-b)indole, 6-methoxy-1-methyl-	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	212	12,51
Ethanone, 1-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210	13,33
3-Methylaniline	C ₇ H ₉ N	107	38,50
Bitoscanate	C ₈ H ₄ N ₂ S ₂	192	17,57
Aldosterone	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360	18,39
Phenicarbazide	C ₇ H ₉ N ₃ O	151	32,99
1,4-Naphthoquinone	C ₁₀ H ₆ O ₂	158	11,85
Phenyl(salicyloyloxy)Mercury	C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	43,56
Hydrochlorothiazide	C ₇ H ₈ ClN ₃ O ₄ S ₂	297	67,61
2-Amino-5-azotoluene	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225	28,42
Fumaryl chloride	C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₂	152	70,77
Silane, chloro(1,1-dimethylethyl)diphenyl-	C ₁₆ H ₁₉ ClSi	274	24,61
2-Chloronaphthalene	C ₁₀ H ₇ Cl	162	29,61
Phenol, 2-methoxy-, 1-acetate	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	33,91
Naphtho(2,1-b)furan	C ₁₂ H ₈ O	168	64,02
2-Ethylbutyric acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	25,66
1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl-	C ₂₄ H ₁₆ N ₂	332	28,79
Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	C ₈ H ₁₂ O	124	10,89
Benzenesulfonamide, 3-amino-	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	172	11,03
N,N-Diethyl-meta-toluamide	C ₁₂ H ₁₇ NO	191	35,38
L-Aspartic acid	C ₄ H ₇ NO ₄	133	29,07
Benzyl chloride	C ₇ H ₇ Cl	126	49,46
2-Benzyloxyphenol	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200	21,14
Pyrimidine, 4-methyl-	C ₅ H ₆ N ₂	94	12,66
Hexachlorophene	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404	24,97
2,3-Dichlorophenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	162	15,38
2-Methoxyethyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	14,50
Allyl acetate	C ₅ H ₈ O ₂	100	76,96
1-Acetyl-2-phenylhydrazine	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	150	13,26
1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalene	C ₁₀ H ₈ O	144	33,58
Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	184	38,94
Phosphorodiamidic acid, N,N,N',N'-tetramethyl-, O-penta	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₅ N ₂ O ₂ P	398	89,78
4-Nitrobenzylbromide	C ₇ H ₆ BrNO ₂	215	20,98
BENZAMIDE, N,N-DIETHYL-4-METHYL-	C ₁₂ H ₁₇ NO	191	19,26
Tectochrysin	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	268	9,79
Syrosingopine	C ₃₅ H ₄₂ N ₂ O ₁₁	666	30,94
1-pentanol, 2-ethyl-4-methyl-	C ₈ H ₁₈ O	130	18,26
Indole-2-carboxylic acid	C ₉ H ₇ NO ₂	161	15,73
3-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	86	16,41
3-Methyl-1,2-benzenediol	C ₇ H ₈ O ₂	124	11,50
2-Methylpropanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	88	8,39
1,3-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88	36,70
3,4-Dibromoaniline	C ₆ H ₅ Br ₂ N	249	18,16
1,2-Diphenylethanone	C ₁₄ H ₁₂ O	196	12,44

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% similaridade
Phenyl(salicyloyloxy)Mercury	C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	9,84
Paraldehyde	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	24,48
Glycidyl acrylate	C ₆ H ₈ O ₃	128	20,83
Strychnine	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	334	34,66
4-Methylmorpholine	C ₅ H ₁₁ NO	101	36,94
Triphenyltin acetate	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Sn	410	21,31
Benzenemethanol, .alpha.-[(1R)-1-(methylamino)ethyl]-	C ₁₀ H ₁₅ NO	165	15,62
Ethanol, 2-chloro-, carbamate	C ₃ H ₆ ClNO ₂	123	49,11
1,3-Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	146	35,44
Nicotinyl alcohol	C ₆ H ₇ NO	109	27,65
2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 5,6-diamino-1,3-dimethyl-	C ₆ H ₁₀ N ₄ O ₂	170	8,48
Norphytane	C ₁₉ H ₄₀	268	22,48
1,2,3-triacetoxyp propane	C ₉ H ₁₄ O ₆	218	26,78
N,N'-Methylenebisacrylamide	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	154	24,12
N-Benzyl-1-phenethylamine	C ₁₅ H ₁₇ N	211	16,89
2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	244	14,14
Tetrabutyltin	C ₁₆ H ₃₆ Sn	348	48,14
3,5-Dimethylcyclohexan-1-one	C ₈ H ₁₄ O	126	12,20
Iodoquinol	C ₉ H ₅ I ₂ NO	397	12,81
1-Methoxy-4-methyl-2-(propan-2-yl)benzene	C ₁₁ H ₁₆ O	164	31,45
2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propionic acid	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	268	42,57
4-Ethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	28,94
Cortisone	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360	10,87
Dibenz[a,j]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	83,76
2,3,6-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136	10,51
Phenol, 2,2'-methylenebis(3,5,6-trichloro-	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	404	33,63
Butyl 2-methylbutyrate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	9,97
2H-1-Benzopyran-2-one, 7-amino-3-phenyl-	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	237	24,73
Methyl tridecanoate	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	59,71
3-Amino-2-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₇ NO ₃	153	29,78
4-Chloro-2-nitroaniline	C ₆ H ₅ ClN ₂ O ₂	172	71,50
Carbazole	C ₁₂ H ₉ N	167	39,24

Tabela B-2. Compostos orgânicos identificados por CG-EM no efluente do processo Fenton.

Composto	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	% Similaridade
Phenol	C ₆ H ₆ O	94	13,73
1-Chloro-2-nitropropane	C ₃ H ₆ ClNO	123	7,36
Formylhydrazine	CH ₄ N ₂ O	60	28,03
Sulfadiazine	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250	5,72
1,2-Ethandiol diacetate	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	14,77
2-Amino-6-methylheptane	C ₈ H ₁₉ N	129	7,33
3,3'-Oxydipropionitrile	C ₆ H ₈ N ₂ O	124	35,02
Hexanedioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	12,02
2-Ethynyl pyridine	C ₇ H ₅ N	103	22,34
1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	7,17
Nicofuranose	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₁₀	600	17,14
2,5-Furandione, 3-methyl	C ₅ H ₄ O ₃	112	16,15
Pyrimidine	C ₄ H ₄ N ₂	80	26,47

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol⁻¹)	% Similaridade
2,5-Furandione, 3-methyl	C ₅ H ₄ O ₃	112	16,15
Pyrimidine	C ₄ H ₄ N ₂	80	26,47
Benoxaprofen	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₃	301	20,46
Methylnitrosoguanidine	C ₂ H ₅ N ₅ O ₃	147	28,11
2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	C ₁₂ H ₂₆	170	20,43
Benzene	C ₆ H ₆	78	10,31
Benzyl benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	54,02
Glycerol formal	C ₄ H ₈ O ₃	104	52,20
Hydroxypropyl acrylate	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	16,83
2-Methyl-5-acetoxypyridine	C ₈ H ₉ NO ₂	151	46,45
4-hydroxy-2-phenyl-acetophenone	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	32,99
Bromocyclohexane	C ₆ H ₁₁ Br	162	15,31
Toluene	C ₇ H ₈	92	10,94
3-hydroxybutanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	26,61
heptanoic acid, 2-ethyl-	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	61,08
Nicotinic acid hydrazide	C ₆ H ₇ N ₃ O	137	7,96
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-2-(methylamino)-1-phenylpropan-1-ol (Efedrina)	C ₁₀ H ₁₅ NO	165	46,27
1,3-Dioxolane, 2-heptyl-	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	11,52
Propylene carbonate	C ₄ H ₆ O ₃	102	11,55
2-(<i>p</i> -Tolyl)pyridine	C ₁₂ H ₁₁ N	169	10,16
Phenol, 2-methoxy-, 1-acetate	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	51,80
Ethaverine	C ₂₄ H ₂₉ NO ₄	395	8,02
2-Methylpropanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	88	65,71
2-Pentanone, 4,4-dimethyl-	C ₇ H ₁₄ O	114	31,46
Azetidine, 3-methyl-3-phenyl-	C ₁₀ H ₁₃ N	147	25,42
3,4-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	20,45
2-Amino-6-methylheptane	C ₈ H ₁₉ N	129	42,33
Permethrin	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	390	7,95
1,2-Ethanediamine, N,N,N'-triethyl-	C ₈ H ₂₀ N ₂	144	35,36
Methyl acrylate	C ₄ H ₆ O ₂	86	14,18
2-Furancarboxylic acid, methyl ester	C ₆ H ₆ O ₃	126	32,38
1-Undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	172	11,48
3-Methylpentane	C ₆ H ₁₄	86	33,54
1,3-Propanediol, diacetate	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	38,55
2-Hexanamine, 5-methyl-	C ₇ H ₁₇ N	115	13,21
Di- <i>n</i> -propyl sulphite	C ₆ H ₁₄ O ₃ S	166	33,93
Triethylene glycol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	51,34
<u>Hyoscyamine Hydrobromide</u>	C ₁₇ H ₂₄ BrNO ₃	289	14,5
Methyl 10-undecenoate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	27,00
Methyl [4-(methoxycarbonyl) phenyl]methyl terephthalate	C ₁₈ H ₁₆ O ₆	328	40,12
3-Amino-2-hydroxybenzoic acid	C ₇ H ₇ NO ₃	153	20,98
4-Methoxybenzyl chloride	C ₈ H ₉ ClO	156	40,42
2-Ethoxyethyl acrylate	C ₇ H ₁₂ O ₃	144	66,80
	Continua		

Composto	Fórmula	MM (g.mol⁻¹)	% Similaridade
Diethylene glycol diethyl ether	C ₈ H ₁₈ O ₃	162	21,71
3,5-Di-tert-butyl-1,2-benzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	21,31
Fumaric acid	C ₄ H ₄ O ₄	116	22,48
Triisopropyl phosphate	C ₉ H ₂₁ O ₄ P	224	26,81
N-Methylolacrylamide	C ₄ H ₇ NO ₂	101	10,02
Phthalylsulfathiazole	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₅ S ₂	403	53,77
Bis-(2-chloroethyl)sulfide	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	158	20,07
Benzoic acid, 3-methyl-, methyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	36,96
Octodrine	C ₈ H ₁₉ N	129	37,57
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122	53,02
4-Nitrobenzyl chloride	C ₇ H ₆ ClNO ₂	171	25,95
Butanoic acid, 2-methyl-, 2-methylpropyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	8,85
Ethanol, 1-ethoxy-2,2,2-trifluoro-	C ₄ H ₇ F ₃ O ₂	144	21,59
Gamabufotalin	C ₂₄ H ₃₄ O ₅	402	40,90
<u>phenadoxone</u>	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	351	34,94
4-(Benzyloxy)phenol	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200	47,41
Aminoguanidine	CH ₆ N ₄	74	45,53
1-methyldodecylamine	C ₁₃ H ₂₉ N	199	10,16
Ethyl (4-methylbenzene-1-sulfonyl)acetate	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ S	242	24,38
1,2,4,5-Tetrazine, 3,6-diphenyl-	C ₁₄ H ₁₀ N ₄	234	29,75
Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	19,42
Tolycaine	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃	278	67,46
Leucinocaine	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₂	292	32,96
o,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	352	8,26
1,2-Benzenedicarboxylic acid, didodecyl ester	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	502	47,65
1,4-Benzenediamine	C ₆ H ₈ N ₂	108	20,77
Cyclohexene	C ₆ H ₁₀	82	17,27
2,5-Furandione	C ₄ H ₂ O ₃	98	29,79
1,2-Ethanediol diacetate	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	37,24
VX	C ₁₁ H ₂₆ NO ₂ PS	267	40,08
3-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	86	21,22
Pyrazine, 1,4-dioxide	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	112	27,96
2-Methyl-5-acetoxypyridine	C ₈ H ₉ NO ₂	151	18,50
Bromocyclohexane	C ₆ H ₁₁ Br	162	18,00
Fumaric acid	C ₄ H ₄ O ₄	116	8,31
Tetrabutyltin	C ₁₆ H ₃₆ Sn	348	13,21
Butyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	15,07
2-Methyl-5-acetoxypyridine	C ₈ H ₉ NO ₂	151	16,76
2-Isopropylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136	6,15
Nicotinic acid	C ₆ H ₅ NO ₂	123	8,65
2-Oxobutyric acid	C ₄ H ₆ O ₃	102	14,29
beta-Carotene	C ₄₀ H ₅₆	536	15,50
Paraldehyde	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	33,05

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol⁻¹)	% Similaridade
2-Methylpentanal	C ₆ H ₁₂ O	100	24,11
N-Nitrodiethylamine	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	116	40,54
1-Butanamine, N-propyl-	C ₇ H ₁₇ N	115	11,09
5-Methyl-2-hexanone	C ₇ H ₁₄ O	114	32,98
2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	C ₁₂ H ₂₆	170	62,36
Ethyl lactate	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	74,71
2-Hexanamine, 5-methyl-	C ₇ H ₁₇ N	115	38,78
Indene	C ₉ H ₈	116	16,60
1-(Cyanoacetyl)pyrrolidine	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	138	23,12
Dibenz[a,c]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278	7,75
1-Isopropoxy-2-propanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	12,72
Hydrazinecarboxylic acid, phenylmethyl ester	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	166	6,18
Phenyl (salicyloyloxy)mercury	C ₁₃ H ₁₀ HgO ₃	416	40,33
2-Hexanamine, 5-methyl-	C ₇ H ₁₇ N	115	38,78
2-Hydroxy-3-methylbenzhydrazide	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	166	12,51
Isoamyl formate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	14,03
Phenadoxone	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	351	34,03
Bupivacaine	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O	288	21,74
N-Nitrodibutylamine	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	174	11,31
Hydrazine, tetraphenyl	C ₂₄ H ₂₀ N ₂	336	11,65
2,2-Dimethylbutanedioic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	51,91
Benzylamine	C ₇ H ₉ N	107	22,88
Ethyl oxamate	C ₄ H ₇ NO ₃	117	52,50
Tolycaine	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃	278	10,84
Trimethylnitrosourea	C ₄ H ₉ N ₃ O ₂	131	18,97
2-Amino-6-methylheptane (octodrine)	C ₈ H ₁₉ N	129	66,03
4,4'-Dimethylbenzil	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	238	5,39
5-Methoxy-5-oxopentanoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	13,34
Hexyl acetate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	5,69
2-Propanamine, N-methyl-	C ₄ H ₉ N	73	39,44
Phenyl carbamate	C ₇ H ₇ NO ₂	137	8,14
2-Pyridinecarboxamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	137	8,14
1-Undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	172	7,67
1,2:5,6-Dianhydrogalactitol	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	13,40
Acetin, 1-mono-	C ₅ H ₁₀ O ₄	134	13,97
2,3,6-Trimethylpyridine	C ₈ H ₁₁ N	121	5,93
Pyrazinamide	C ₅ H ₅ N ₃ O	123	14,79
2-Ethynyl pyridine	C ₇ H ₅ N	103	9,94
3-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	86	55,23
1-Aminobutan-2-ol	C ₄ H ₁₁ NO	89	41,34
4-4-(1-metiletilideno) bis-fenol ou Bisfenol A (BFA)	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	56,14
Triacetin	C ₉ H ₁₄ O ₆	218	8,91
Nicotinic acid hydrazide	C ₆ H ₇ N ₃ O	137	33,76

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol⁻¹)	% Similaridade
Octanoic acid, 4-methyl-	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	10,83
4-Methylmorpholine	C ₅ H ₁₁ NO	101	41,22
Strychnine	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	334	9,68
3-Methyl-3-penten-2-one	C ₆ H ₁₀ O	98	8,54
Methacrylic acid (MAA)	C ₄ H ₆ O ₂	86	23,32
Benzene, 2,4-dimethoxy-1-methyl-	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	4,92
Ethyl acrylate	C ₅ H ₈ O ₂	100	13,18
2-Ethyl-6-methylaniline	C ₉ H ₁₃ N	135	6,64
1,3-Dihydroisobenzofuran (Phthalan)	C ₈ H ₈ O	120	8,18
Indazole	C ₇ H ₆ N ₂	118	10,87
Benzoyl bromide	C ₇ H ₅ BrO	184	20,13
Cholest-5-en-3-yl tetradecanoate	C ₄₁ H ₇₂ O ₂	596	7,53
1,2-Dimethyl-4-ethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	3,99
Hydrocortisone acetate	C ₂₃ H ₃₂ O ₆	404	25,57
3-Nitrotoluene	C ₇ H ₇ NO ₂	137	9,12
Diphenoquinone	C ₁₂ H ₈ O ₂	184	31,70
Sulfisoxazole acetal	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₄ S	309	11,41
2-Methylpyridine	C ₆ H ₇ N	93	6,61
4-Penten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	86	37,25
Pyrazinamide	C ₅ H ₅ N ₃ O	123	14,86
Guanazole	C ₂ H ₅ N ₅	99	14,14
Phthalic anhydride	C ₈ H ₄ O ₃	148	18,15
Ephedrine	C ₁₀ H ₁₅ NO	165	14,76
4-Hydroxybenzoic acid hydrazide	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	152	4,69
Ethyl acrylate	C ₅ H ₈ O ₂	100	20,55
Benzocaine	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165	20,13
Piperidine	C ₅ H ₁₁ N	85	13,80
Pentylcyclohexane	C ₁₁ H ₂₂	154	12,93
Heptyl acrylate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	15,56
Isobutyl nitrite	C ₄ H ₉ NO ₂	103	31,01
Tolbutamide	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	270	5,19
Glycine	C ₂ H ₅ NO ₂	75	13,45
Erythritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	122	15,66
Acetin, 1-mono-	C ₅ H ₁₀ O ₄	134	8,58
Naphthalene, 1-isocyano-	C ₁₁ H ₇ N	153	23,22
Fusaric acid	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179	10,19
Monomethyl phthalate	C ₉ H ₈ O ₄	180	5,79
D-Arabinose	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	14,68
2-Pyridinamine, 5-nitro-	C ₅ H ₅ N ₃ O ₂	139	5,35
1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	168	4,32
Hydroxypropyl acrylate	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	11,99
7-Phenyl-1-heptyl chloride	C ₁₃ H ₁₉ Cl	210	11,98
1-Isopropoxy-2-propanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	10,22
Butane, 1-fluoro-	C ₄ H ₉ F	76	32,98
Benzeneacetamide	C ₈ H ₉ NO	135	10,25

Continua

Composto	Fórmula	MM (g.mol⁻¹)	% Similaridade
m-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	6,89
3-methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	93	8,18

APENDICE C

Respirogramas obtidos nos testes de toxicidade a organismos aeróbios com alíquotas de lixiviado “*in natura*” e tratado por Fenton.

Figura C-1. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 2% de lixiviado “*in natura*”.

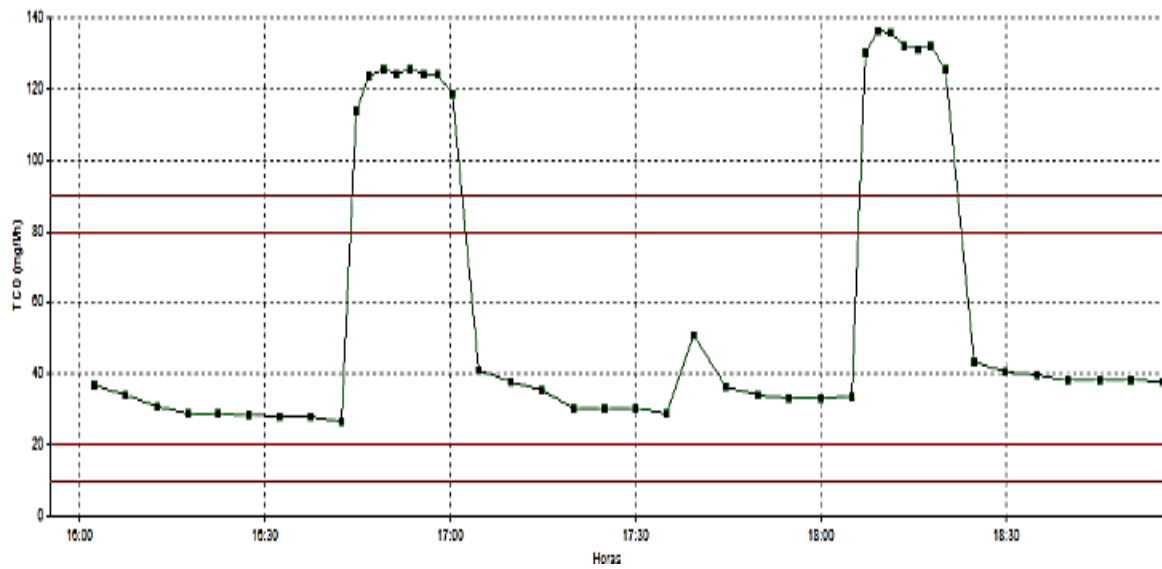


Figura C-2. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 4% de lixiviado “*in natura*”.

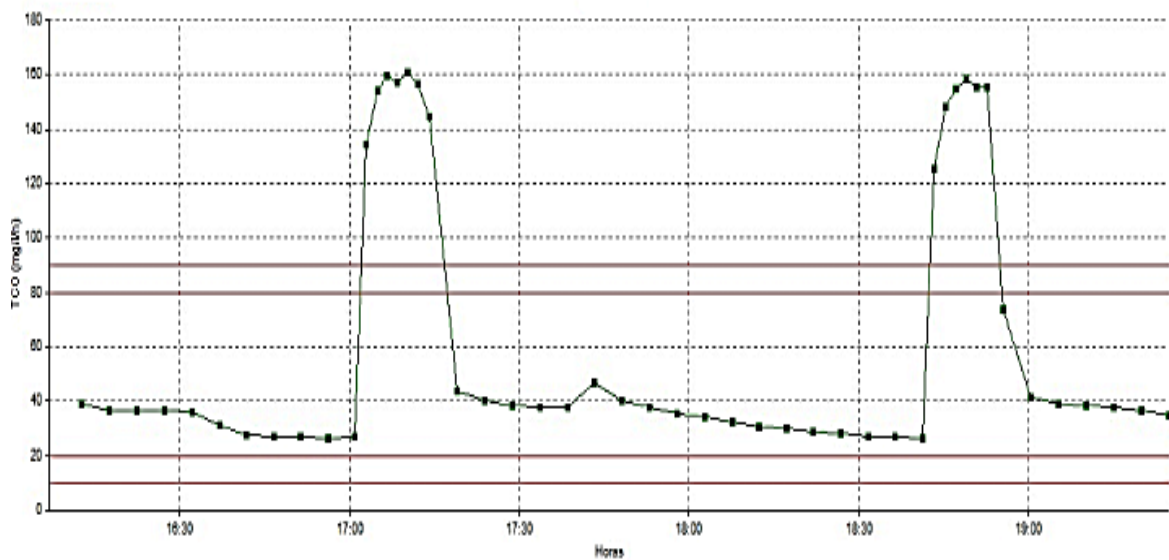


Figura C-3. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 6% de lixiviado “*in natura*”.

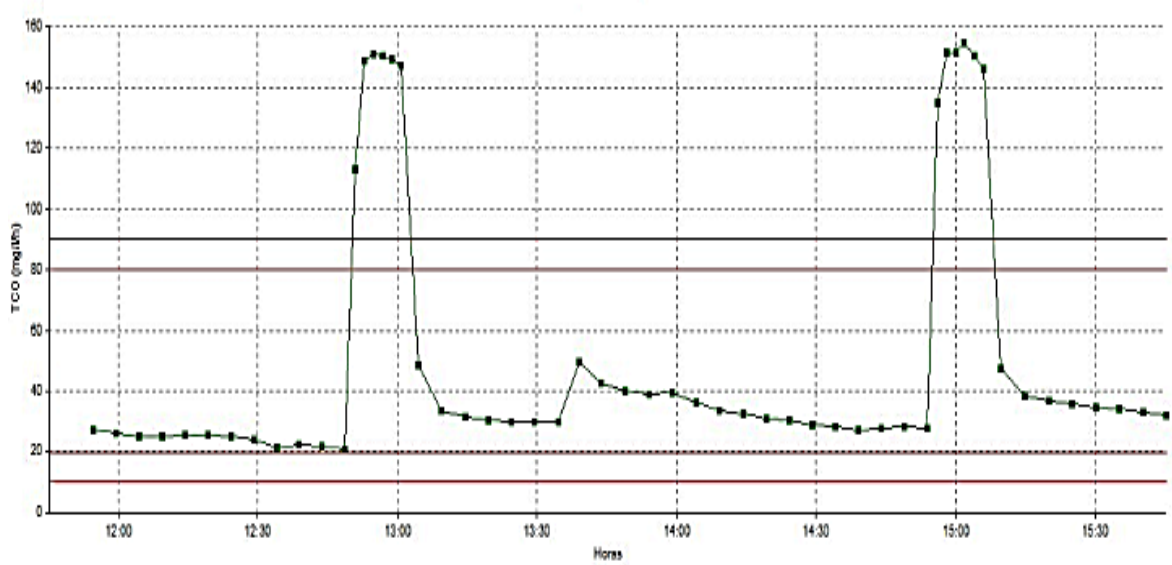


Figura C-4. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 8% de lixiviado “*in natura*”.

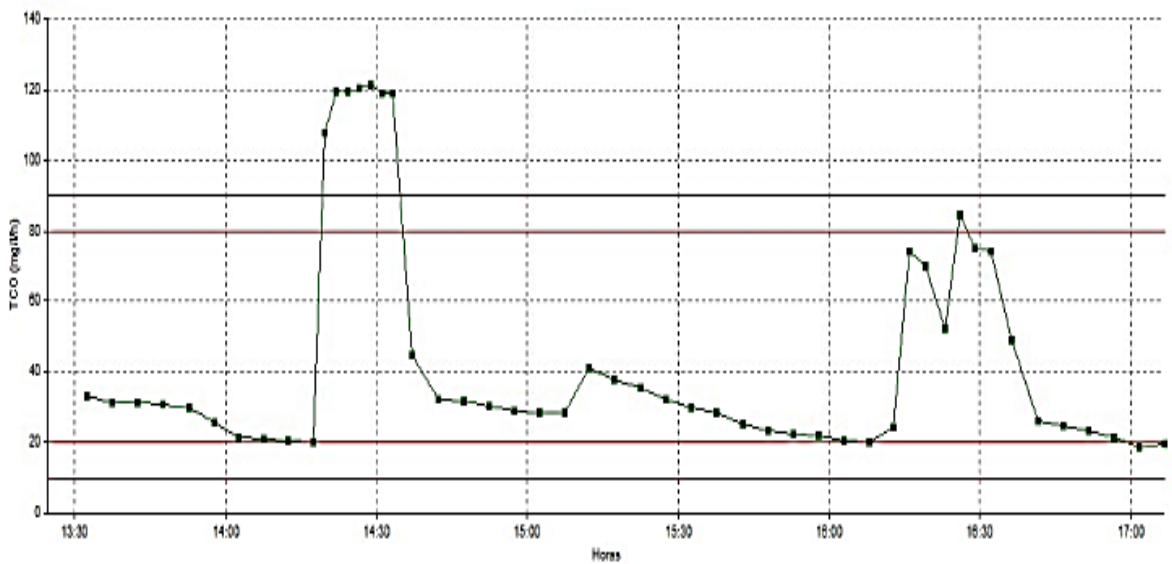


Figura C-5. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 10% de lixiviado “*in natura*”.

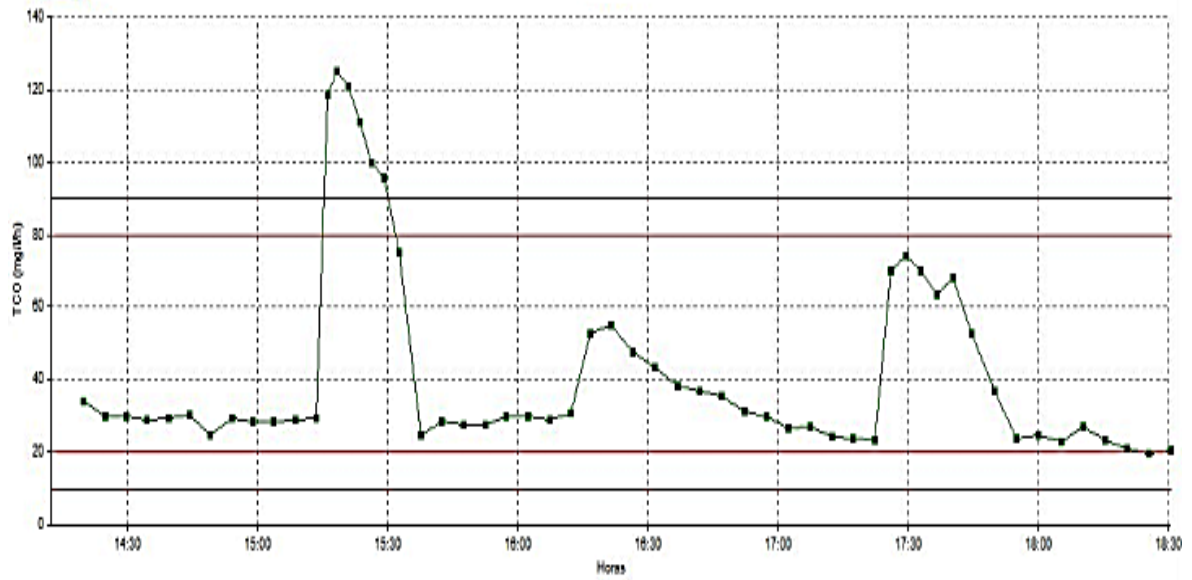


Figura C-6. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 2% de efluente Fenton.

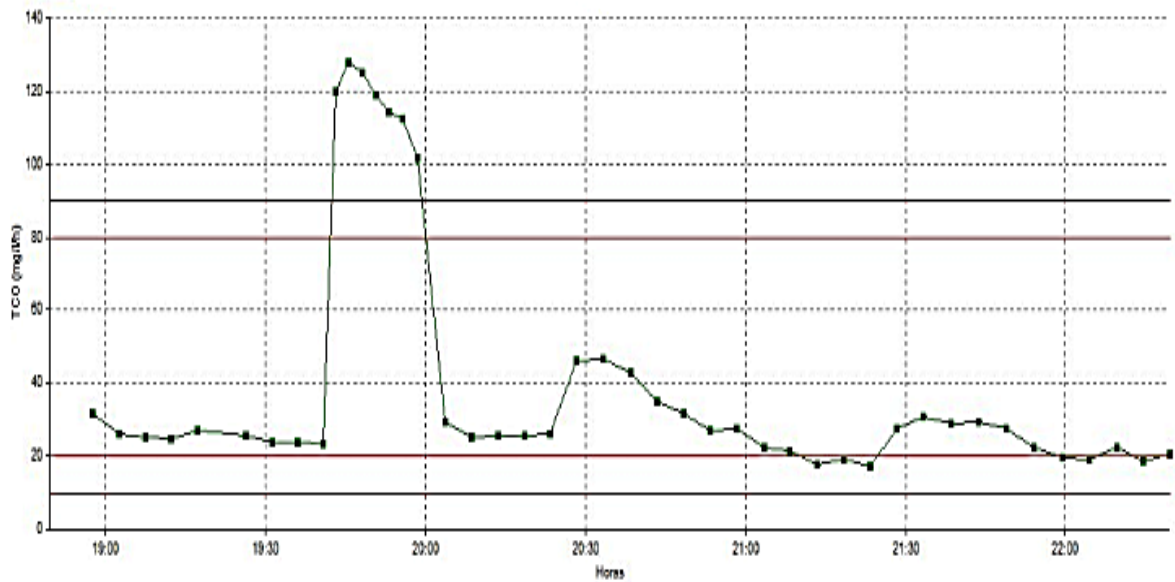


Figura C-7. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 4% de efluente Fenton.

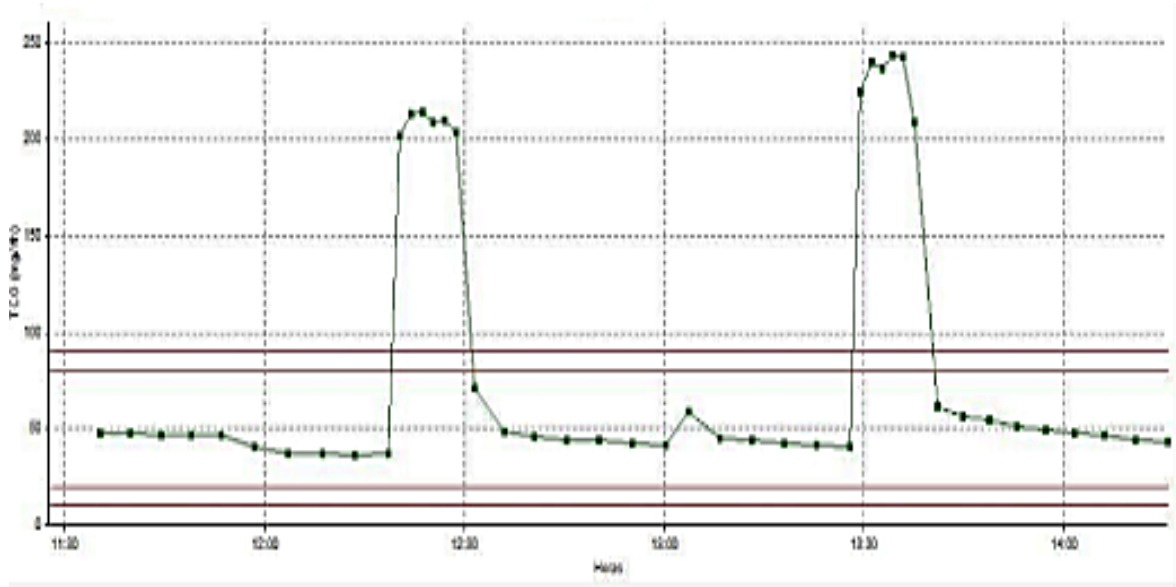


Figura C-8. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 6% de efluente Fenton.

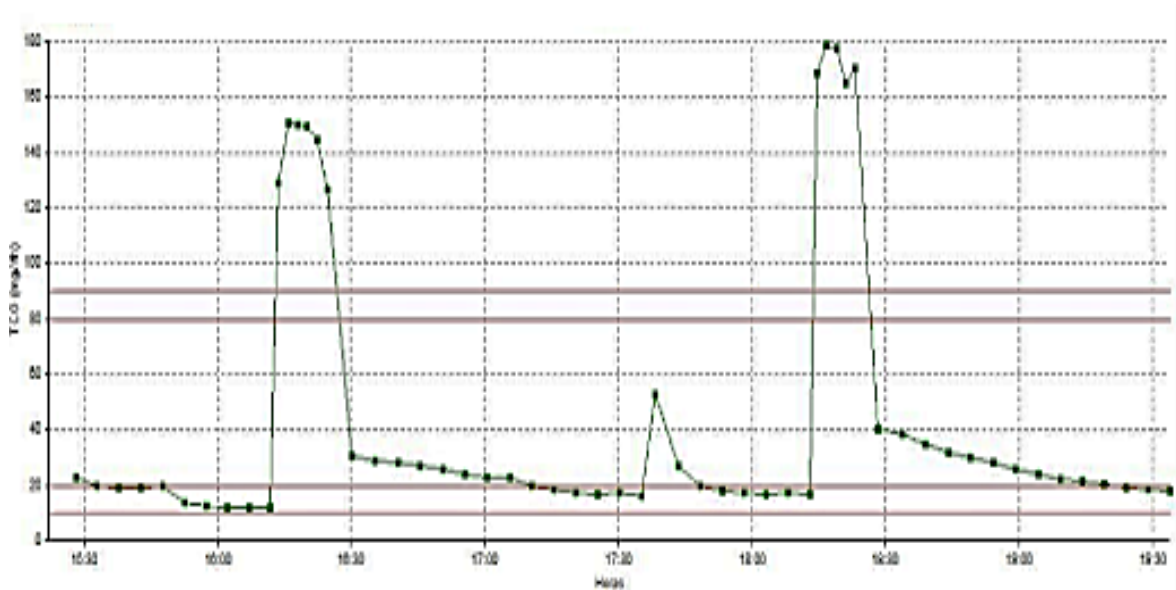


Figura C-9. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 8% de efluente Fenton.

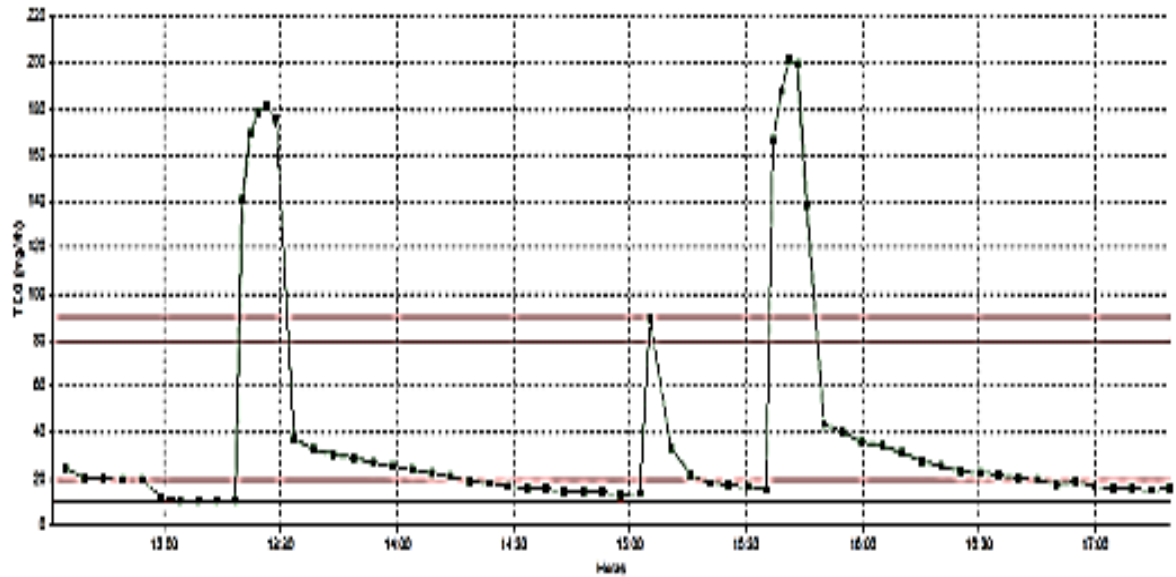


Figura C-10. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 10% de efluente Fenton.

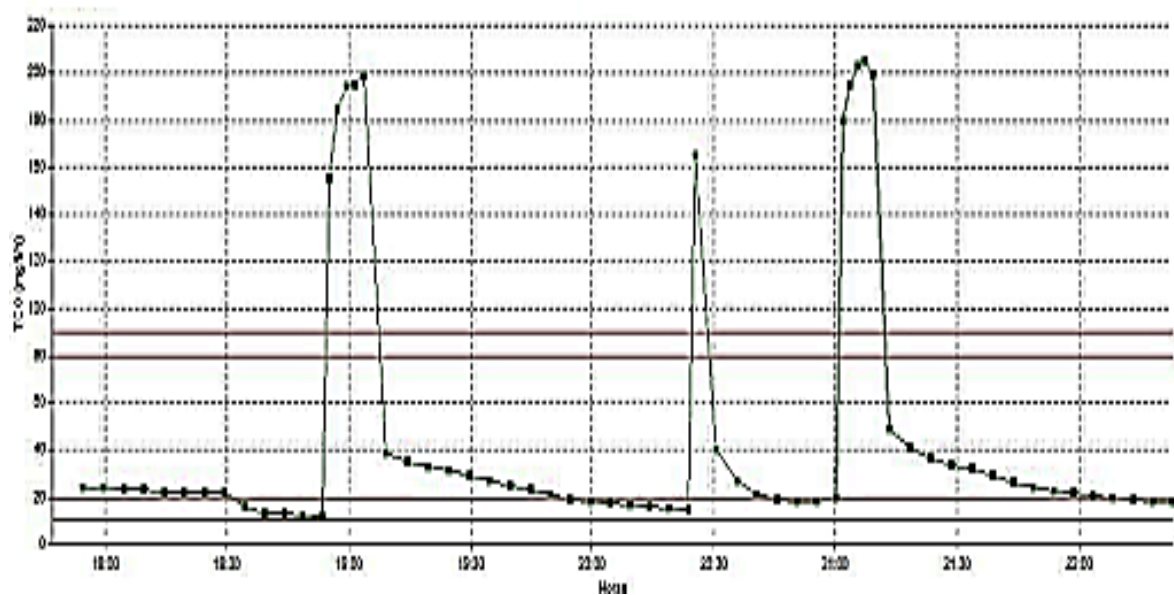


Figura C-11. Respirograma obtido no teste de toxicidade a organismos aeróbios com 15% de efluente Fenton.

