



## AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE AGUDA DE UM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO TRATADO POR FOTO-FENTON INDUZIDO POR DIFERENTES LIGANTES ORGÂNICOS

**Júlia Bitencourt Welter** – juliabwelter@gmail.com  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental  
Rua Jacob Reinaldo Haupenthal, 1.580, São Pedro  
97900-000, Cerro Largo, Rio Grande do Sul

**Elisa Veridiani Soares** – elisavsoares@gmail.com  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

**Diego Ricieri Manenti** – diego.manenti@uffs.edu.br  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

**Michely Schmitz** - michelyschmitz@gmail.com  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

**Eduardo Henrique Rotta** – eh.rotta@gmail.com  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Engenharia Ambiental

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi avaliar a toxicidade de amostras de um lixiviado de aterro sanitário (LAS) tratado pelas reações ferricitrato e ferrioxalato. Para isto, utilizou-se um fotoreator de escala laboratorial, em sistema batelada, aplicando reações ferricitrato e ferrioxalato com o pH da solução 6,0 e 100 mg de Fe L<sup>-1</sup> (1:3 de Fe:ácido cítrico e 1:3 de Fe:ácido oxálico), retirando amostras ao longo do tratamento para posteriores ensaios fitotóxicos. A fitotoxicidade foi analisada a partir de testes de germinação aplicados à *Lactuca sativa*, através da diluição das amostras tratadas em diferentes concentrações, tendo como variáveis-resposta o índice de germinação e os crescimentos relativos do hipocótilo e da radícula. Além disto, foram calculadas as concentrações letais a 50% dos organismos testados (CL<sub>50</sub>). Nestas condições, foram obtidas respostas significativas de redução dos compostos orgânicos tais como a DQO, DBO, COD e absorvância a 254 nm, bem como melhoria nas condições de fitotoxicidade confirmadas pelos ensaios.

**Palavras-chave:** Fitotoxicidade, Lixiviado de aterro sanitário, Águas residuárias.



## ASSESSMENT OF ACUTE PHYTOTOXICITY AT SANITARY LANDFILL LEACHATE TREATED BY PHOTO-FENTON MEDIATED WITH DIFFERENT FERRICARBOXYLICS

**Abstract:** *The phytotoxicity of the sanitary landfill leachate (SLL) samples treated by the ferrioxalate and ferricitrate reaction were evaluated. Thus, using the lab-scale photoreactor based on the batch system, ferrioxalate and ferricitrate reactions with pH of the solution 6 and 100 mg Fe L<sup>-1</sup> (1:3 of Fe: citric acid and 1:1 of Fe: oxalate acid ) were performed, and samples were taken during the treatment to follow bioassays. The phytotoxicity assays was performed using the *Lactuca sativa* germinations. Using different dilutions, variables responses such as germination index, and relative growth of the hypocotyl and radicle were analyzed. In addition, lethal concentrations of 50% tested organisms was calculated (LC<sub>50</sub>). In such conditions, good responses of COD, BOD, DOC and absorbance at 254 nm reductions were obtained.*

**Keywords:** *Phytotoxicity, Leachate of landfill, Wastewater.*

### 1. INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários é o método mais utilizado para destinação final dos resíduos. Embora existam práticas que reduzam o volume de resíduos destinados aos aterros sanitários, há ainda geração de chorume ou lixiviado de forma inevitável, principalmente devido à percolação da água da chuva através dos resíduos e dos produtos da sua decomposição. Lixiviados de aterro sanitário (LAS) são caracterizados como uma mistura complexa de alta resistência e toxicidade aguda e crônica de contaminantes orgânicos e inorgânicos recalcitrantes, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios, metais pesados e ácidos húmicos e fúlvicos (DENG e ENGLEHARDT, 2006; LI, 2011; SILVA *et al.*, 2013a; SILVA *et al.*, 2013b; AMOR *et al.*, 2015).

Muitas técnicas têm sido empregadas para o tratamento deste lixiviado, tais como coagulação-floculação, membranas, osmose reversa, processos biológicos e processos oxidativos avançados (POAs). No entanto, com o avanço do tempo algumas mudanças ocorrem nas características do LAS e esses métodos enfrentam algumas carências, como perda da eficiência e aumento do custo. Portanto, técnicas efetivas e de baixo custo devem ser desenvolvidas e estudadas para sanar tais problemas (BODZEK *et al.*, 2006; DENG e ENGLEHARDT, 2006; LI, 2011; SILVA *et al.*, 2013a; SILVA *et al.*, 2013b; AMOR *et al.*, 2015).

Os processos oxidativos avançados são considerados tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes que contém compostos recalcitrantes, refratários e similares ao LAS e têm sido largamente aplicados no tratamento destes. Consistem transformação de poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos através de uma série de reações químicas de degradação envolvendo agentes oxidantes, tal como o radical hidroxila. Os POAs apresentam inúmeras vantagens, tais como mineralização do poluente, aplicação para fragmentação de compostos recalcitrantes e refratários, não geram lodo, possibilitam integração com outras técnicas, têm alta velocidade de reação, consomem pouca energia e requerem pequena área de implantação além de permitirem o tratamento in situ (DENG e ENGLEHARDT, 2006; MANENTI, 2013; OLIVEIRA, 2013; SILVA *et al.*, 2013a; AMOR *et al.*, 2015).

Dentre os POAs, o processo Fenton vem sendo muito estudado. Este utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante e ferro na forma reduzida (Fe<sup>+2</sup>) como catalisador para geração de radical hidroxila, em meio reacional ácido. O mecanismo de atuação da técnica de foto-Fenton é a combinação do processo Fenton com radiação UV-Vis. A interação dos reagentes químicos faz com que o poder oxidativo do reagente aumente (MANENTI, 2013; AMOR *et al.*, 2015).



Embora a reação foto-Fenton tenha alta eficiência na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, algumas pesquisas têm mostrado que o íon ferro pode complexar com os próprios poluentes orgânicos e precipitar. Por este motivo, estudos vêm sendo realizados com a utilização de complexos ferricarboxílicos tais como ferricitrato (SERAGHNI *et al.*, 2012), ferrioxalato (MONTEAGUDO *et al.*, 2012), Fe(III)+EDDS (HUANG *et al.*, 2012) e Fe(III)+EDTA (MANENTI *et al.*, 2015) visando minimizar esse efeito. Esses complexos apresentam algumas vantagens: são mais estáveis, possibilitando a disponibilidade do íon ferro na solução; são mais fotoativos, proporcionando maiores taxas de geração de  $\bullet\text{OH}$ ; as reações podem ocorrer em pH mais próximo ao neutro uma vez que quando complexado o íon ferro mantém-se dissolvido no meio sem precipitar (SERAGHNI *et al.*, 2012; MANENTI *et al.*, 2015).

Oliveira (2013) afirma que é importante que sejam realizados testes de toxicidade durante e após o tratamento, haja vista que compostos intermediários tóxicos podem ser formados na reação ou pode ocorrer a bioativação de moléculas anteriormente inócuas, possivelmente tornando o efluente tratado mais tóxico que o bruto. Vale ressaltar que a eliminação completa de determinado poluente não configura o efluente tratado como não-tóxico, justificando a necessidade dos testes de toxicidade.

Por fim, a Resolução CONAMA n°430/2011 e as Resoluções CONSEMA n°128/2006 fixam parâmetros máximo de emissão de efluentes, devendo este estar isento de potencial poluidor e tóxico. Ainda, a Resolução CONSEMA n°129/2006 prevê a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos em águas superficiais. Esta resolução especifica que os testes de toxicidade devem ser realizados em conformidade com metodologias definidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou metodologias estrangeiras reconhecidas (Rio Grande do Sul, 2006a; Rio Grande do Sul, 2006b).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Amostras e reagentes

As amostras de lixiviado foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. As amostras tratadas e não tratadas pela reação foto-Fenton foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005). Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) foram utilizados para ajustar o pH das amostras, quando necessário. Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g  $\text{cm}^{-3}$ ), sulfato de Fe(II) hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) e cloreto de Fe(III) hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) foram utilizados como reagentes Fenton. Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck) e ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), foram utilizados como ligantes orgânicos. Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) e ácido acético (Panreac, 99,5%), bem como 1,10-fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , Fluka, 99%) e ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Synth, 176,13%), foram utilizados para as determinações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe total dissolvido, respectivamente. Para a realização dos testes de toxicidade, foram utilizadas sementes de *Lactuca sativa* (Isla Sementes), todas com índice de germinação de 95% e 100% de pureza.

### 2.2. Reator foto-Fenton e procedimento experimental

As reações foram realizadas utilizando um foto-reator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), descrito por Soares et al. (2014) e Manenti et al. (2015). O foto-reator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul-UFFS, Campus Cerro Largo-RS. O foto-reator é composto por um béquer de borossilicato de 1L, uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, DMC 100) utilizada



para recircular o fluente no foto reator cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, *cutoff* 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm). O foto-reator foi posicionado no centro focal dos coletores parabólicos concentradores (CPC's), os quais se utilizam da reflexão proporcionada pela superfície do alumínio anodizado eletropolido para concentrar a irradiação UV-vis. O recipiente de vidro foi posicionado sobre um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15), mantendo agitação constante.

### 2.3. Determinações analíticas

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. A absorvância do  $H_2O_2$  é detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina. Este método baseia-se na complexação do cátion  $Fe^{2+}$  com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma redução do cátion  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332, 1988). A demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (Combi-check 20) com  $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . O resultado médio obtido foi de  $718 \pm 18,9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . O carbono orgânico dissolvido (COD) bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções foi aferido utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram determinados utilizando métodos gravimétricos segundo o Standard Methods (APHA, 2005). A absorvância nos comprimentos de onde máxima absorção relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) e conjugados (228, 284 e 310 nm) foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). A concentração de polifenóis totais (mg ácido cafeico  $L^{-1}$ ) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (Folin e Ciocalteu, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min (CELM, LS-3 Plus), exceto para as determinações dos sólidos, COD, DQO e  $DBO_5$ . Partes das análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Estadual do Oeste do Paraná-UNIOESTE, Campus Toledo/PR.

### 2.4. Ensaios de fitotoxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade foram feitos de acordo com Sobrero e Ronco (2004). Nestes ensaios foram utilizadas placas de Petry de 90 mm de diâmetro nas quais foram dispostos discos de papel filtro saturados com amostra diluída em água de abastecimento público nas concentrações de 1%, 3%, 10%, 30% e 100%. Os ensaios foram realizados em triplicata e em cada placa foram cultivadas vinte sementes de *Lactuca sativa* durante 120 horas, em temperatura ambiente. Paralelamente aos ensaios com as amostras, foi realizado um ensaio com água de abastecimento público, utilizado como controle. Posteriormente foram feitas as medidas do hipocótilo e da radícula de cada plântula com auxílio de paquímetro digital para posterior cálculo das variáveis-resposta.



Como variáveis-resposta, foram avaliados o Índice de Germinação (IG), o Crescimento Relativo do Hipocótilo (CRH) e o Crescimento Relativo da Radícula (CRR), calculados através das equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\% \text{ índice de germinação} = (NSG/NST) * (MCRa/MCRc) * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ crescimento relativo do hipocótilo} = (MCHa/MCHc) * 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ crescimento relativo da radícula} = (MCRa/MCRc) * 100 \quad (3)$$

Onde: *NSG*, número de sementes germinadas; *NST*, número de sementes total; *MCRa*, média de crescimento da radícula na amostra; *MCRc*, média de crescimento da radícula no controle; *MCHa*, média de crescimento do hipocótilo na amostra; *MCHc*, média de crescimento do hipocótilo no controle.

A Concentração Letal a 50% dos organismos ( $CL_{50}$ ) foi estimada através do programa Trimmed Spearman-Kärber Method®, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1977).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

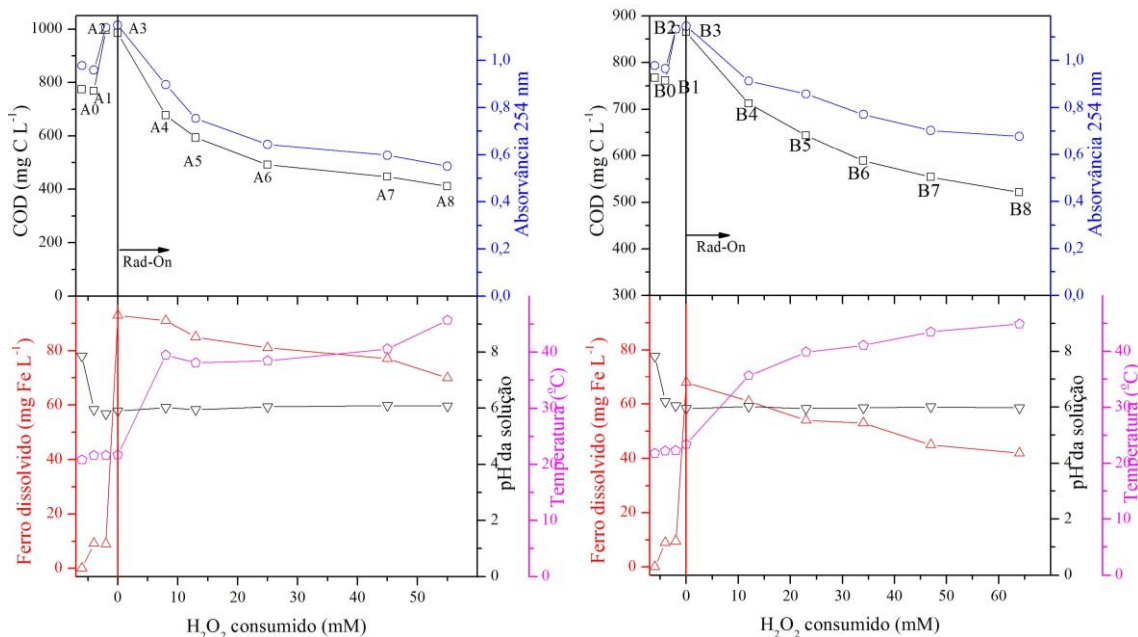
#### 3.1 Caracterização das amostras

As Figuras 1a e 1b representam os perfis de degradação do COD e dos compostos aromáticos que absorvem a 254 nm, bem como a concentração de íons ferro dissolvido, a temperatura e o pH da solução durante as reações ferrioxalato e ferricitrato, respectivamente. As amostras A0 e B0 correspondem ao lixiviado bruto, enquanto que nas amostras A1 e B1 o pH é alterado para 6, nas amostras A2 e B2 é adicionado o ligante orgânico (ácido oxálico e ácido cítrico, respectivamente) e nas amostras A3 e B3, é adicionado o ferro. As amostras consequentes correspondem aos diferentes consumos de  $H_2O_2$  e energia UV acumulada.

Mesmo que as concentrações de íon ferro adicionadas não estejam totalmente disponíveis para a reação, foram obtidos significativos abatimentos nos valores dos parâmetros analisados mesmo com o pH da solução neutro (6,0) (Figura 1). Nos primeiros ciclos de oxirredução (até cerca de 4  $kJ_{UV} L^{-1}$ ) do Fe e sua reação com o  $H_2O_2$ , intensificou-se a geração de  $\cdot OH$ , confirmado pelo aumento significativo no consumo de  $H_2O_2$  ( $\approx 55$  mM para ácido oxálico e  $\approx 64$  mM para ácido cítrico) e pelas favoráveis cinéticas de degradação de todos os parâmetros.

Ocorreram reduções de 58,8% e 32% do COD, 52,1% e 31% da Abs 254nm, 25% e 44% da  $DBO_5$  e 57,1% e 19% da DQO, para as reações ferrioxalato e ferricitrato, respectivamente. Percebe-se que no momento da adição dos ácidos orgânicos houve um significativo aumento nas concentrações de carbono, uma vez que os ácidos apresentam uma série de carbonos em sua estrutura molecular. No entanto, por serem ácidos fotossensíveis, são facilmente fotodescarboxilados, não resultando em incrementos na eficiência do processo (MANENTI *et al.*, 2014; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2015).

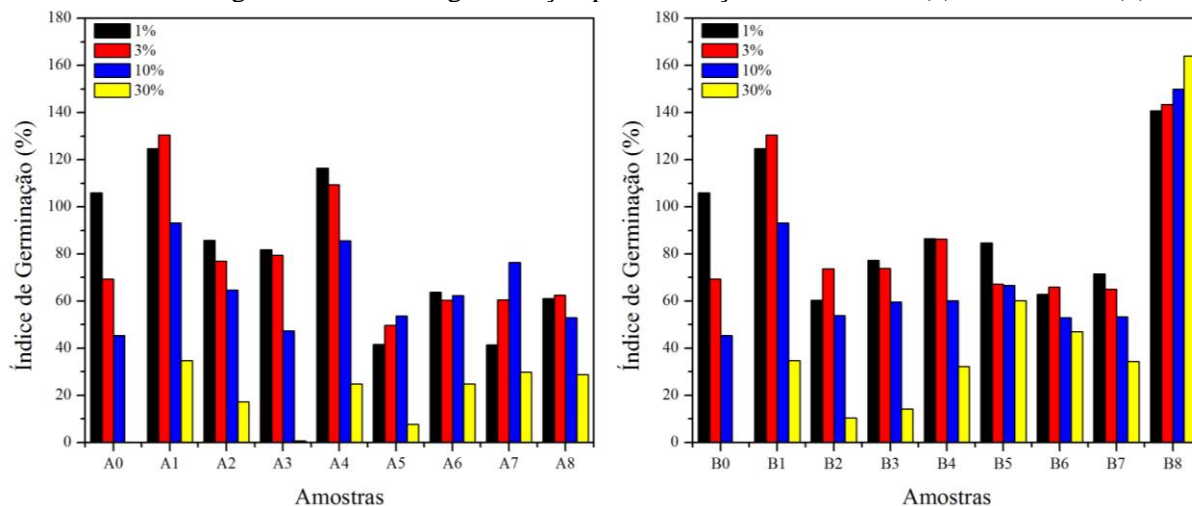
Figura 1. Perfis de degradação, temperatura e pH das soluções durante as reações ferrioxalato e ferricitrato.



### 3.2 Índice de germinação

Através do índice de germinação (Figura 2) observam-se baixos valores de germinação nas amostras A0 e B0 (LAS bruto) principalmente nas altas concentrações de diluição, onde o IG de 0,07% foi observado na concentração de 30%. Percebe-se que a partir do momento em que se inicia o processo de oxidação (A4 e B4) ocorre uma melhora no índice de germinação, o que demonstra uma redução da toxicidade quanto à germinação.

Figura 2. Índices de germinação para as reações ferrioxalato (a) e ferricitrato (b).

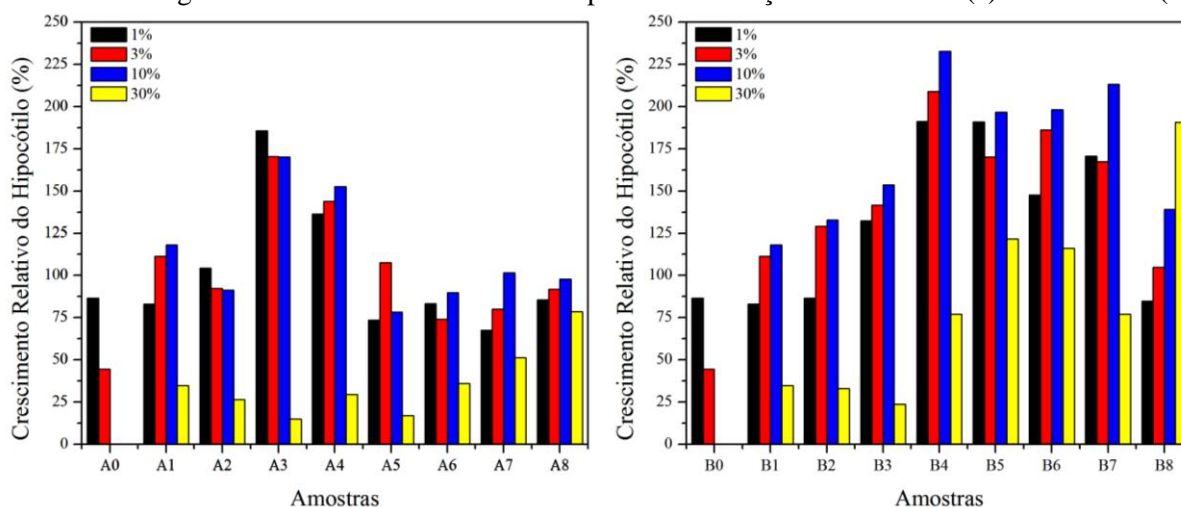


Como as reações ferrioxalato e ferricitrato apresentaram certa eficiência de remoção dos parâmetros analisados, a qualidade do efluente tratado pode ser confirmada pela melhoria dos índices de germinação. Em todos os ensaios não houve germinação na concentração de 100% da amostra, comprovando a elevada toxicidade ao organismo testado do LAS não diluído mesmo após tratamento.

### 3.3 Crescimento Relativo do Hipocótilo e Crescimento Relativo da Radícula

Uma vez que o crescimento foi nulo para as concentrações de 100%, optou-se por ocultá-la nas Figuras 3 e 4. Na Figura 3, para ambos os tratamentos, percebe-se que houve melhora significativa nos valores do CRH antes mesmo de iniciados, o que pode estar relacionado à perda de poluentes por volatilização no momento da acidificação, bem como pela adição dos ligantes, os quais são orgânicos e podem ter colaborado para o desenvolvimento das plântulas. Ainda, valores acima de 100% foram observados, ou seja, as sementes na amostra cresceram mais do que no controle. Isso pode ter ocorrido em função de alguns compostos estarem em baixas concentrações, tornando-se micronutrientes vegetais. No entanto, de acordo com Sobrero e Ronco (2004), não se deve considerar isto como um efeito favorável ou estimulante, fazendo-se necessárias avaliações com outros organismos testes. No mais, verifica-se que o LAS bruto no CRH apresenta os resultados mais críticos uma vez que não há crescimento do hipocótilo nas diluições de 10%, 20% e 30% o que evidencia a elevada toxicidade do LAS bruto.

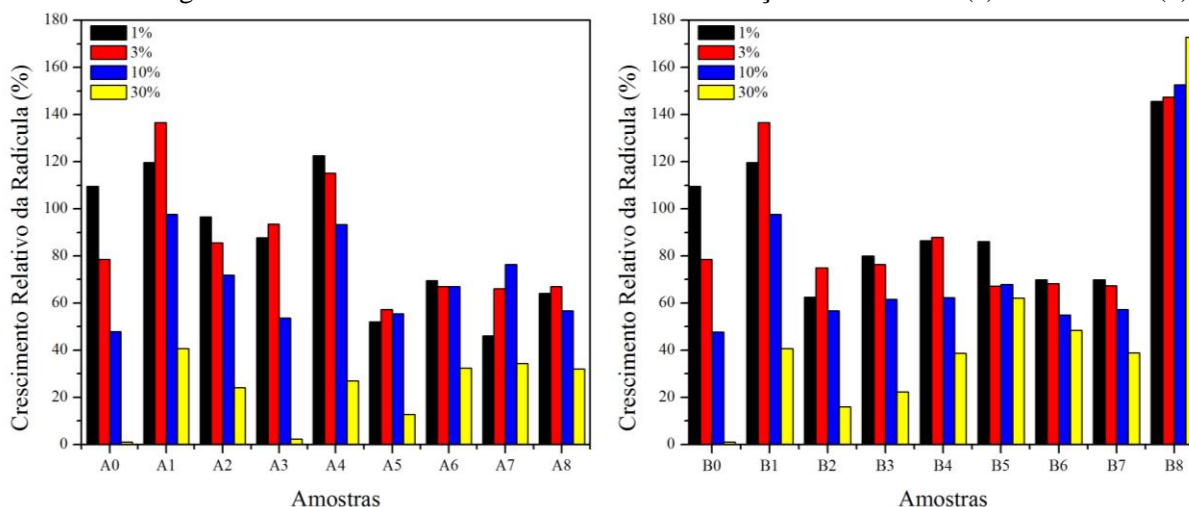
Figura 3. Crescimento Relativo do Hipocótilo da reações ferrioxalato (a) e ferricitrato (b).



Na Figura 4, para o tratamento com ácido oxálico, na concentração de 30% ocorreu um baixo crescimento da radícula. Tal semelhança pode ter ocorrido devido à complexação do ácido orgânico com o ferro, que é adicionado na amostra A3, formando o ferrioxalato, não estando o ácido oxálico mais disponível no meio. Outro possível fator seria a elevada concentração de ferro, adicionado na amostra A3, uma vez que apesar de o ferro ser um micronutriente essencial para o crescimento de plantas, quando em excesso, ele pode causar estresse oxidativo através da indução da produção de oxigênio fazendo com que a planta tenha uma redução no crescimento (JUCOSKI, 2011).

Para tratamento com ácido cítrico, o CRR teve resultados acima de 100% (crescimento maior nas amostras do que no controle) apenas para o LAS bruto e logo após correção do pH em baixas concentrações (1% e 3%). Na última amostra tratada (B8) observam-se os maiores valores de CRR, tanto em concentrações de diluição baixas como altas, comprovando a eficiência do tratamento e redução das características toxicológicas do efluente.

Figura 4. Crescimento Relativo da Radícula das reações ferrioxalato (a) e ferricitrato (b).



### 3.4 Análise da CL<sub>50</sub>

É possível afirmar que quanto maior o valor da CL<sub>50</sub>, menos nociva é a amostra. Os valores da CL<sub>50</sub> vêm ao encontro dos demais resultados e demonstram ainda melhor a redução da toxicidade do LAS no decorrer das reações (Tabela 1). Com a quebra de compostos aromáticos (Abs. 254nm), há melhorias das características tóxicas. Tal fato pode ser observado a partir da amostra A3, na qual são adicionados os reagentes da reação foto-Fenton.

Tabela 1. Concentrações letais a 50% dos organismos teste.

| Ferrioxalato |                  |                        | Ferricitrato |                  |                        |
|--------------|------------------|------------------------|--------------|------------------|------------------------|
| Amostra      | CL <sub>50</sub> | Intervalo de confiança | Amostra      | CL <sub>50</sub> | Intervalo de confiança |
| A0           | 18,14            | (15;20)                | B0           | 18,14            | (15;20)                |
| A1           | 37,67            | (32;43)                | B1           | 15,78            | (13;18)                |
| A2           | 39,29            | (32;47)                | B2           | 42,73            | (36;49)                |
| A3           | 21,86            | (17;26)                | B3           | 32,56            | (27;39)                |
| A4           | 41,93            | (37;47)                | B4           | 35,57            | (30;41)                |
| A5           | 37,53            | (32;43)                | B5           | 42,68            | (37;48)                |
| A6           | 43,64            | (38;48)                | B6           | 53,15            | (50;56)                |
| A7           | 43,92            | (37;51)                | B7           | 44,46            | (38;51)                |
| A8           | 51,43            | (48;53)                | B8           | 52,11            | (48;55)                |

Além disso, observa-se que ao iniciar o tratamento do LAS, todos os parâmetros físico-químicos avaliados têm suas concentrações reduzidas, enquanto os valores da CL<sub>50</sub> tendem a aumentar. Antes do tratamento, uma concentração de 18% do lixiviado bruto já era suficiente para causar a morte de 50% dos organismos testados, enquanto que após o tratamento essa concentração aumentou para aproximadamente 50%, confirmando a redução da toxicidade para ambos os tratamentos.

A redução dos parâmetros avaliados em relação ao aumento da CL<sub>50</sub> nas amostras do tratamento deixa evidente que as reações, além de reduzir a carga potencialmente poluidora, conseguem minimizar os efeitos tóxicos ao organismo teste. Observa-se que os valores da CL<sub>50</sub> das





amostras correspondentes à adição do ferro (A3 e B3) sofrem um decréscimo e isto pode estar ocorrendo devido à complexação dos ligantes orgânicos com o ferro, o qual deixa de estar disponível no meio. Entretanto, quando as reações iniciam (A4 e B4) os resultados de  $CL_{50}$  aumentam e nas últimas amostras tratadas alcançam valores superiores aos do LAS bruto. Ainda, é possível perceber que quanto maiores os valores da  $CL_{50}$ , melhor a relação  $DBO_5/DQO$  (mais biodegradável), podendo-se aferir que a redução da toxicidade pode prover informações acerca da biodegradabilidade das amostras em estudo.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sendo o lixiviado de aterro sanitário um composto com alta carga poluidora e de características tóxicas, é evidente que o mesmo deve ser tratado por processos eficientes. Neste viés, o tratamento pelo processo foto-Fenton mostrou-se uma boa opção utilizando tanto ácido oxálico como ácido cítrico. Observou-se que, além do abatimento dos parâmetros físico-químicos avaliados, houve uma evidente redução das características toxicológicas do efluente. Ainda que a redução da toxicidade tenha sido semelhante para ambos os ligantes orgânicos, a utilização do ácido oxálico apresenta-se mais viável, haja vista que a melhoria na relação  $DBO_5/DQO$  e a redução da concentração de compostos aromáticos e de COD são maiores.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOR, C. et al. Mature landfill leachate treatment by coagulation-flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, n.286, p.261-268, 2015.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st edition, American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 de maio de 2011. p.83.

BODZEK, M. et al. Treatment of landfill leachate. In: Wang, L. K. et al. **Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment**, CRC Press, p.1257-1315, 2004.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, n.40, p.3684-3694, 2006.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. **Environmental Science Technology** 11 (7), (1977) 714-719; Correction: 12 (4) (1978) 417 for a discussion of this method.

HUANG, W.Y.; BRIGANTE M.; WU F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **J. Photochem. Photobiol. A Chem.** 239. 17-23. 2012.

JUCOSKI, G.O. **Toxicidade de ferro e metabolismo antioxidativo em Eugenia uniflora L.** Tese (Doutorado em Fisiologia Vegetal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.



MANENTI, D. R. et al. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**. DOI 10.1007/s11356-014-2767-1, 2014.

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

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

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

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

OLIVEIRA, G.S. **Avaliação da toxicidade de efluente kraft após tratamento por Processos Oxidativos Avançados**. Trabalho de Conclusão de Curso de Tecnologia em Processos Ambientais do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria de Meio Ambiente. Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA), **Resolução nº128 de 2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria de Meio Ambiente. Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA), **Resolução nº129 de 2006**. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.

SERAGHNI, et al. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journey of Photoenergy**. v. 2012, p.1-10, 2012.

SILVA, T.F.C.V. et al. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industrial - Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research**, n.47, p.6167-6186, 2013b.

SILVA, T.F.C.V. et al. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, n.228, p.850-866, 2013a.

SOARES, P. A. et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932–945, 2014.



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

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org.br  
51 3212.1375