



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS PELO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Jonas Jean Inticher - jonas.inticher@hotmail.com. Engenheiro ambiental e sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Francine Bueno - francine.bueno@hotmail.com. Engenheira ambiental e sanitarista. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Camila Fernanda Zorzo - camilafzorzo@gmail.com. Engenheira ambiental e sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Leandro Pellenz - leandropellenz@hotmail.com. Engenheiro ambiental e sanitarista. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Fernando Henrique Borba - fernando.borba@uffs.edu.br. Doutor em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Resumo: *O presente trabalho aborda o tratamento de LAS pelo processo oxidativo avançado foto-Fenton induzido pelo complexante ácido oxálico previamente otimizado. As condições ótimas aplicadas foram: pH da solução 7,8, 90 mg Fe³⁺ L⁻¹ e 500 mg H₂O₂ L⁻¹, na faixa de energia acumulada de 0 a 7,3 kJ L⁻¹. Os resultados cinéticos de remoção obtidos foram de 51,1 e 50,05% para Cor e Abs 254 nm, respectivamente. Uma análise via Cromatografia gasosa – Espectrometria de massas identificou uma grande variedade de compostos tóxicos presentes no lixiviado não tratado, tais como o Bisfenol A e Diamiftalato, indicando um grande potencial poluidor. Grande parte destes poluentes foi degradada e/ou reduzida a compostos de estrutura mais simples pelo processo foto-Fenton, conforme indicado pela significativa diminuição de compostos identificados no lixiviado tratado. Durante o processo foram formados os subprodutos N-Butilbenzenossulfonamida e N-[2-(4-Metil fenoxi) etil]. Testes ecotoxicológicos utilizando o bioindicador Artemia salina mostraram uma significativa redução na toxicidade após o processo foto-Fenton, reforçando a hipótese de remoção da maioria dos compostos tóxicos presentes no lixiviado. Este processo demonstrou-se eficiente, especialmente na redução dos efeitos tóxicos de lixiviado de aterro sanitário, podendo contribuir na minimização dos impactos ambientais ocasionados pelo seu descarte em solos ou corpos hídricos.*

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

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

EVALUATION OF TOXICITY AND BYPRODUCTS FORMATION BY INDUCED PHOTO-FENTON PROCESS IN THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

Abstract: *The present work addresses the treatment of landfill leachate by the previously optimized photo-Fenton advanced oxidation process induced by the complexing agent oxalic acid. The applied experimental conditions were: solution pH 7.8, 90 mg Fe³⁺ L⁻¹ and 500 mg H₂O₂ L⁻¹, within the accumulated energy range of 0 to 7.3 kJ L⁻¹. The kinetic removal results obtained were 51,1 and 50,05% for color and Abs 254 nm, respectively. An analysis via gas chromatography–mass spectrometry identified a large variety of toxic compounds present in the untreated leachate, such as Bisphenol A and Diamylphthalate, indicating a high polluting potential. Most of these pollutants were degraded and/or reduced to compounds of simpler structure by the photo-Fenton, as indicated by the significant reduction of compounds identified in the treated leachate. During the process, the by-products N-Butylbenzenesulfonamide and N-[2-(4-Methylphenoxy)ethyl]acetamide were formed. Ecotoxicological tests using the bioindicator *Artemia salina* showed a significant reduction on the toxicity after the photo-Fenton process, strengthen the hypothesis of removal of most toxic compounds present in the leachate. The process demonstrated to be efficient, especially in the reduction of the toxic effects of landfill leachate, being able to contribute in minimizing the environmental impacts caused by its discharge in soils or water bodies.*

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

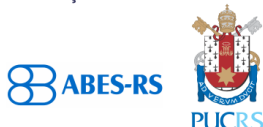
1. INTRODUÇÃO

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

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

Embora processos físico-químicos e biológicos convencionais possuam um bom custo benefício e relativa simplicidade, estes podem ter sua eficiência e aplicabilidade reduzida devido a presença de compostos tóxicos e recalcitrantes no LAS (RENOU et al., 2008). Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como alternativa de tratamento destes lixiviados por ter baixa seletividade e significativa eficiência na oxidação de poluentes orgânicos com características recalcitrantes (UMAR et al., 2010). Os POAs têm como princípio a geração *in situ* de oxidantes,

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

especialmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem alto potencial oxidativo, degradando e/ou mineralizando os poluentes presentes no efluente (ARAÚJO et al., 2016).

Dentre os POAs destaca-se o processo foto-Fenton, que é baseado na aplicação de uma intensidade de radiação UV e adição dos reagentes Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2), potencializando formação radicais $\bullet\text{OH}$ e a degradação da maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, ou a mineralização para H_2O , CO_2 e íons inorgânicos (BRILLAS 2009).

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

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

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS DE LAS

As amostras de lixiviado foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no município de Giruá no Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição. Todas as amostras do efluente foram coletadas preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

2.2 REAGENTES E SOLVENTES

Foi utilizado, quando necessário, para ajuste de pH, ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). Como reagentes Fenton, foi utilizado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (ALPHATEC, 30 % v/v, 1,10 g cm^{-3}), cloreto de Fe^{3+} hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck). Como ligante orgânico, foi utilizado o ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck). Para as determinações de Ferro total dissolvido e H_2O_2 foram utilizados ácido acético (Panreac, 99,5 %) 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, Fluka, 99%), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Synth, 176,13%) e Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich). A água destilada usada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Todos os reagentes e solventes químicos apresentam pureza de grau analítico.

2.3 FOTORREATOR

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

O módulo experimental consiste em uma caixa com revestimento interno de inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV Vis), sendo 0,4m² a área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (fotorreator) cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

3.3, cut off 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 180 mm e espessura de 1,8 mm) utilizando um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m² de área iluminada). Um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do fotorreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (WUV m²). Para se obter uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L), contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA-15). Para manter uma recirculação adequada na solução, foi utilizada uma bomba peristáltica (MS Tecnopon, modelo DCM-100). Todos os tubos e conexões usados foram de teflon. Também foi utilizado um medidor de pH e temperatura (HANNA, modelo HI 3221).

2.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE FOTODEGRADAÇÃO

Seguindo o procedimento realizado por Leichtweis (2017), para a execução do processo foto-Fenton, foi acoplado um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, posicionado no centro do CPC, e preenchido com 1 L de lixiviado concentrado, do qual foi coletado uma pequena alíquota para amostra inicial. Na sequência, a bomba peristáltica foi ligada mantendo uma taxa de fluxo de 0,63 L min⁻¹ dentro de um sistema fechado. As três lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis entre 0,2 e 8,9 QUV kJ L⁻¹, medidos no sensor UV posicionado no centro do fotorreator. No sistema fechado, uma fração de 27% do lixiviado permaneceu dentro do fotorreator durante 0,43 min, sendo constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, manteve-se o volume remanescente no escuro durante 1,16 min.

Para a estimativa de quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$ kJ L⁻¹) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo Δt , foi utilizada a Equação, descrita por Malato et al. (2002).

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

Onde, t_n (s) é o tempo correspondente para o número n de amostras, V_t (L) é o volume total no reator, A_r (m²) é a área superficial iluminada do coletor e $\overline{UV}_{G,n}$ é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo Δt_n (s).

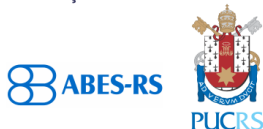
Após um pequeno período de transferência de energia UV, aguardou-se a estabilização da temperatura da solução (20-43 °C). O pH da solução foi previamente ajustado para o valor requerido 7,8 e então coletou-se a primeira alíquota. Antes de dar início as reações, foi adicionado ao efluente a ser tratado o ácido oxálico (ferrioxalato) e íons de ferro em concentrações pré-estabelecidas. Foram coletadas novas alíquotas a cada 5 minutos para avaliar a concentração de ferro dissolvido fixa (90 mg Fe³⁺ L⁻¹).

Após estas etapas, adicionou-se a primeira dose de H₂O₂ (500 mg L⁻¹) ao LAS e iniciou-se a execução da reação. Periodicamente foram retiradas alíquotas para monitorar a quantidade de H₂O₂ residual. Quando a concentração residual atingia valores inferiores a 100 mg H₂O₂L⁻¹, procedeu-se a uma reposição para chegar novamente à concentração inicial.

2.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A determinação da concentração de H₂O₂ foi realizada por espectrofotometria, utilizando o método metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005), em que ocorre a formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o H₂O₂ reage com o metavanadato. A absorvância do H₂O₂ foi medida por espectrofotometria no comprimento de onda 450 nm.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

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

2.6 TESTES DE TOXICIDADE COM MICRO-CRUSTÁCEOS – ARTEMIA SALINA

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

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

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

As amostras foram colocadas em tubos de ensaio de fundo chato com capacidade de 10 mL, juntamente com 10 larvas de *Artemia salina*. Os tubos foram incubados à temperatura ambiente na presença de luz, por 24 h. Após este período, foram realizadas as contagens do número de organismos vivos em cada diluição do efluente. Os valores da DL_{50} foram estimados através do Software Trimmed Spearman-Kärber Method (HAMILTON et al., 1978).

2.7 CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSA (CG – EM)

A identificação de compostos contaminantes presentes no LAS bruto e LAS tratado pelo PFF induzido, foi realizada através de um procedimento de extração utilizando 3 x 20 mL de CH_2Cl_2 em 40 mL de amostra, posteriormente a camada orgânica sendo seca por $MgSO_4$ anidro e concentrada por evaporação rotartica (Hei-VAP Precision, HEIDOLPH) a $40^\circ C$.

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

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



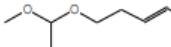
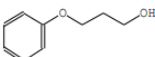
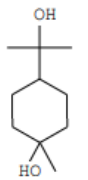
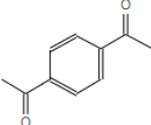
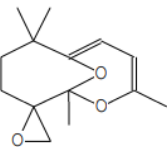
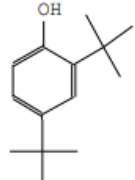
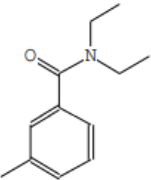
TEMA
meio ambiente,
política & economia

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

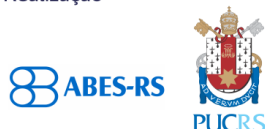
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO LAS E FORMADOS PÓS TRATAMENTO

Através da análise no CG/EM do LAS não tratado, foi possível identificar uma série de compostos orgânicos de diversas estruturas moleculares diferentes. Os resultados desta caracterização estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos compostos no LAS não tratado

T _R (min)	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular	Número CAS
4,9	C ₉ H ₁₈ O ₂		54340-97-5
4,98	C ₉ H ₁₂ O ₂		6180-61-6
5,2	C ₁₀ H ₂₀ O ₂		2451-01-6
5,65	C ₁₀ H ₁₀ O ₂		1009-61-6
5,84	C ₁₄ H ₂₀ O ₃		0-00-0
5,9	C ₁₄ H ₂₂ O		96-76-4
6,3	C ₁₂ H ₁₇ NO		134-62-3

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

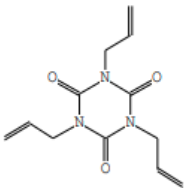
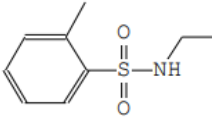
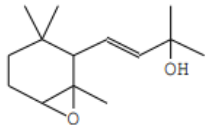
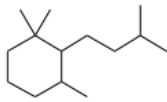
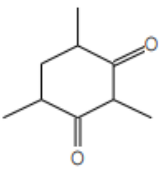
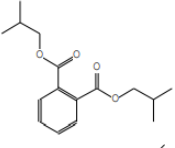
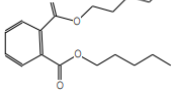
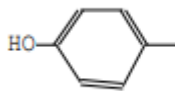


11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

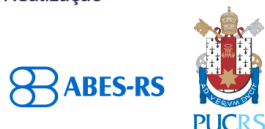
6,7	$C_{12}H_{15}N_3O_3$		1025-15-6
6,8	$C_9H_{13}NO_2S$		1077-56-1
6,96	$C_{14}H_{24}O_2$		72294-84-9
7,55	$C_{15}H_{30}$		54965-05-8
7,62	$C_9H_{14}O_2$		20990-16-3
8,5	$C_{16}H_{22}O_4$		84-69-5
9,9	$C_{18}H_{26}O_4$		131-18-0
14,46	$C_{15}H_{16}O_2$		80-05-7

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

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

A aplicação de um processo foto-Fenton resultou na degradação/mineralização de uma fração significativa dos poluentes do LAS. Aplicando o processo foto-Fenton otimizado por Leichtweis, (2017), com as condições experimentais $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, $90 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ e pH da solução 7,8, foram verificados no efluente tratado os subprodutos descritos na Tabela 2.

Realização



Correalização

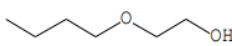
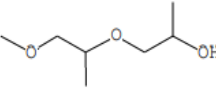
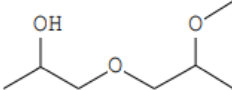
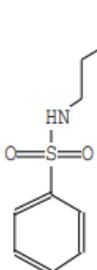
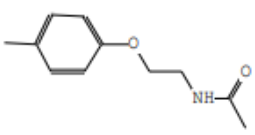


Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Tabela 2. Caracterização de compostos presentes no LAS tratado

Energia Acumulada (kJ L ⁻¹)	T _R (min)	Formula molecular	Estrutura molecular	Número CAS
6,0	3,56	C ₆ H ₁₄ O ₂		111-76-2
	4,0	C ₇ H ₁₆ O ₃		20324-32-7
	4,1	C ₇ H ₁₆ O ₃		13429-07-7
6,0	7,8	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S		3622-84-2
	9,3	C ₁₀ H ₁₂ Br NO ₂		313552-85-1

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

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

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

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



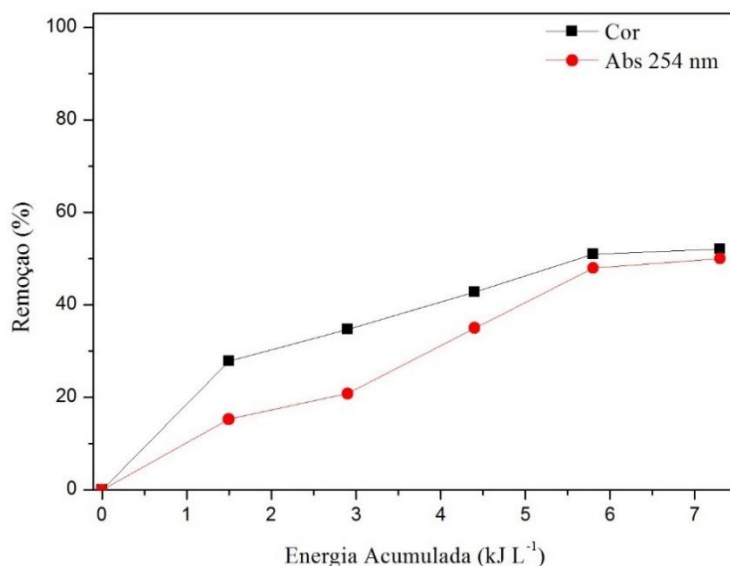
TEMA
meio ambiente,
política & economia

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

3.2 TRATAMENTO FOTO-FENTON INDUZIDO

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

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

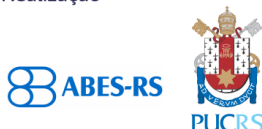


Fonte: Elaborado pelo autor 2018.

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

Salienta-se que em valores de pH mais próximos a neutralidade reduzem os custos operacionais, não sendo necessário a utilização de grandes quantidades de reagentes para a acidificação da solução e posterior neutralização, o que justifica a utilização de um complexante. A grande quantidade de reagentes utilizados na acidificação pode acarretar no aumento dos teores de sais, tais

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

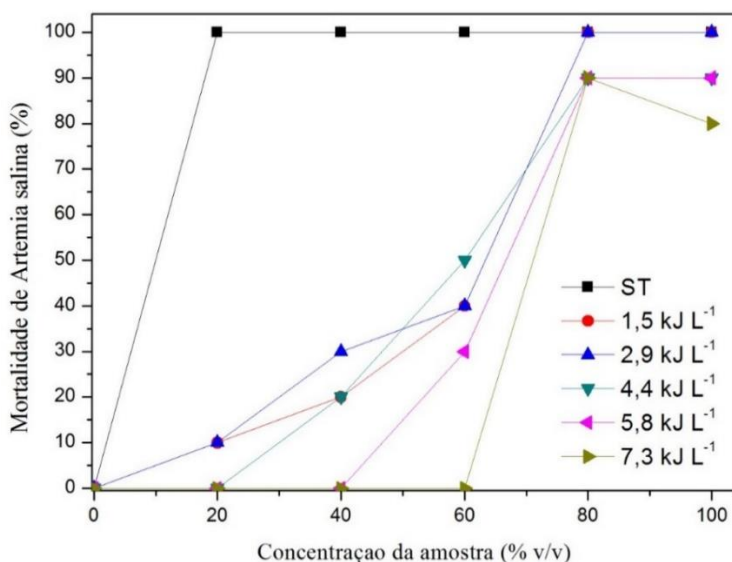


como Na^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , entre outros. Estes compostos podem conduzir a efeitos tóxicos para as reações, via formação de complexos com o ferro, levando a formação de radicais menos reativos e a possível formação de subprodutos intermediários (KIWI et al. 2000).

3.3 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE ATRAVÉS DO BIOINDICADOR ARTEMIA SALINA

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

Figura 2. Mortalidade de *Artemia salina* conforme feitas as diluições nas amostras



Fonte: Elaborado pelo autor 2018.

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

Os resultados dos bioensaios com *Artemia salina* para obtenção da dose letal mediana (DL_{50}) no intervalo de confiança de 95%, utilizados para avaliar os efeitos tóxicos do LAS não tratado e tratado em função de diferentes valores de energia acumulada são apresentados na Tabela 3.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Tabela 3. DL₅₀ obtidos no teste de toxicidade com *Artemia salina* utilizando 10 larvas

Q _{UV} (kJ L ⁻¹)	pH 7,8	
	DL ₅₀ (%)	IC (95,5%)
0,0	0	-
1,5	56	44-70
2,9	52	40-67
4,4	56	45-68
5,8	65	56-74
7,3	71	75-83

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores da diluição letal média (DL₅₀) e dos intervalos de confiança (IC) para este bioensaio foram obtidos utilizando o software Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON et al., 1977). As amostras de LAS tratadas a partir de 1,5 kJ L⁻¹ de energia acumulada não apresentaram toxicidade, conforme evidenciado pelo teste (Tabela 3). Segundo a Organização Mundial de Saúde, são considerados tóxicas substâncias que apresentam valores de DL₅₀ inferiores a 0,1% em *Artemia salina* (MEYER et al., 1982).

Com o reator operando nas condições ótimas determinadas por Leichtweis (2017), o processo apresentou limitada eficiência na redução de parâmetros físico-químicos, porém uma redução dos efeitos ecotoxicológicos. O efluente tratado não foi mais letal aos organismos (*Artemia salina*) do que o efluente bruto indicando que os residuais do processo, incluindo os subprodutos formados, não foram tóxicos aos organismos. O LAS tratado com 7,3 kJ L⁻¹ de energia acumulada apresentou maior DL₅₀, ou seja, é a solução que necessita a maior quantidade de efluente para causar a mortalidade dos organismos, sugerindo que esta é a melhor condição experimental.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

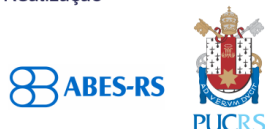
Através da realização deste trabalho foi possível avaliar a ação da reação foto-Fenton induzido com complexante orgânico ácido oxálico no tratamento de LAS, aplicando um processo previamente otimizado. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos por Leichtweis (2017) indicando boa reprodutibilidade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

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

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

Uma significativa redução na toxicidade (*Artemia salina*) foi observado após a aplicação do PFF induzido, que pode estar relacionada a remoção da maior parte dos compostos tóxicos presentes

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
**meio ambiente,
política & economia**

no LAS. É importante salientar que mais ensaios de toxicidade, utilizando outros tipos de bioindicadores, podem fornecer uma variação mais completa dos efeitos ecotoxicológicos do efluente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro (Projeto Universal 2016 – Número do processo: 429116/2016-0)

REFERÊNCIAS

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R., GAYDECZKA B., GRANATO A, C. MALPASS G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**. v. 11, n. 2, 2016.

Filho, I.N., Von Muhlen, C., Caramão, E.B., 2001. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**. 24, 554–556.

HOORNWEG, D., BHADA-TATA, P., KENNEDY, C. Waste production must peak this century. **Nature**, 502, 615-617, 2013.

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

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

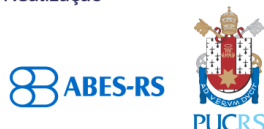
LEICHTWEIS, Jandira. **Avaliação do Processo foto-Fenton induzido com complexante orgânico ácido oxálico para tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. 2017. 57 f. (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

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

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

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

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

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

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

SILVA, S. S. et al. Photodegradation of nonionic surfactant with different ethoxy groups in aqueous effluents by photo-Fenton. **Journal Environment Technology**. 1028, p. 1-28, 2013a.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

VEIGA, T. B. et al. Building sustainability indicators in the health dimension for solid waste management. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 24, 2016.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375