UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS- GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E TOXICIDADE DE LIXIVIADOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS APÓS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Tese de Doutorado

Fabio Moraes da Costa

Rio de Janeiro

2016

ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E TOXICIDADE DE LIXIVIADOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS APÓS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Fabio Moraes da Costa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:
Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
Daniele Maia Bila, D.Sc.

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

COSTA, Fabio Moraes da

C837e ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE E TOXICIDADE DE LIXIVIADOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS APÓS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS / Fabio Moraes da Costa - Rio de Janeiro, 2016.
148 f.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos
Coorientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca
Daniele Maia Bila

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Lixiviados. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Toxicidade. I. Campos, Juacyara Carbonelli, orient. II. Fonseca, Fabiana Valéria da, coorient. III. Bila, Daniele M, coorient. IV. Título.

Estudo da Biodegradabilidade e Toxicidade de Lixiviados com diferentes características após Processos Oxidativos Avançados

Fabio Moraes da Costa

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

Examinado por:

_____
Prof.ª Juacyara Carbonelli Campos, *D.Sc.*
EQ/ UFRJ (Orientadora)

_____
Prof.ª Fabiana Valéria da Fonseca, *D.Sc*.
EQ/ UFRJ (Orientadora)

_____
Prof.ª Daniele Maia Bila, *D.Sc.*
UERJ (Orientadora)

_____
Prof.ª Camille Ferreira Mannarino, *D.Sc.*
ENSP/FIOCRUZ

_____
Prof. Alexandre Lioi Nascentes, *D.Sc.*
UFRRJ

_____
Prof. Ladimir José de Carvalho , *D.Sc*
EQ/ UFRJ

_____
Prof.ª Selma Gomes Ferreira Leite, *D.Sc*
EQ/ UFRJ

_____
Prof.ª Magali Christe Cammarota, *D.Sc*
EQ/ UFRJ

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Dedico este trabalho:

À minha família por todo o apoio
nos momentos mais difíceis.

À memória da minha avó, Maria N.Costa,
Portuguesa da Ilha da Madeira, pelo amor
incondicional aos filhos e netos.

À memória da minha avó Arlette Moraes,
pelo exemplo de uma vida regrada e honesta
e a sua família Platz, primeira família de alemães,
a chegarem em Petrópolis, RJ.

Agradecimentos

À professora Juacyara pela atenção, compreensão, amizade e respeito em todas as etapas deste trabalho.

À professora Fabiana pela dedicação, amizade, incentivo e apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Daniele Bila da UERJ, pelas valiosas contribuições, principalmente na área de Ecotoxicologia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, pela oportunidade de fazer parte desta História.

Ao funcionário Júlio, da secretaria da Pós-Graduação, que sempre se mostrou atencioso, prestativo e com cordialidade nas dificuldades enfrentadas pelos alunos.

Ao bolsista de Iniciação Científica do LabTARE Igor, pela ajuda nos testes de Biodegradabilidade.

À Haztec/Bayer, pelas amostras do Lodo da ETDI.

Ao Engenheiro Químico Carlos Augusto, ao Químico Ronaldo Gonçalves e ao Biólogo Renan, da Haztec/Bayer, pela realização dos ensaios de toxicidade e determinação de metais.

À Universidade Castelo Branco pela disponibilidade do Laboratório de Biologia Marinha, para a realização dos ensaios de toxicidade com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*.

À COMLURB pelas amostras do Aterro Controlado de Gericinó.

Ao IBAMA pela licença ambiental para coleta e manutenção de invertebrados marinhos em cativeiro.

A toda equipe do Laboratório de Tratamento de Água e Efluentes Industriais da UFRJ.

Aos amigos e professores da Secretaria Estadual de Educação do Rio de Janeiro, Miguel Pereira, RJ, pelo incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Cléber Capella, médico e Vice-Prefeito de Miguel Pereira, RJ, pelo apoio e amizade durante o início deste trabalho.

.

À minha esposa Vanessa Fiuza por toda compreensão, ajuda e carinho durante todas as etapas deste estudo.

RESUMO

COSTA, Fabio Moraes. Estudo da Biodegradabilidade e Toxicidade de lixiviados com diferentes características após Processos Oxidativos Avançados. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O lixiviado de aterros de resíduos sólidos sanitários é uma complexa mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, cuja composição causa danos ao meio ambiente, devido à elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante e à toxicidade presente. As características físico-químicas e biológicas dos lixiviados dependem diretamente da idade e do tipo de aterro. Este trabalho estudou a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, visando à redução da matéria orgânica presente nos lixiviados, bem como o aumento da biodegradabilidade do efluente. A utilização dos ensaios ecotoxicológicos foi realizada a fim de se verificar a diminuição da toxicidade dos lixiviados tratados. Nestes ensaios foi utilizado o teste de toxicidade aguda com o organismos-teste *Aliivibrio fischeri*, que é uma bactéria marinha, e o teste de toxicidade crônica com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*. Foram determinados os níveis de metais pesados cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), zinco (Zn) e níquel (Ni) nos lixiviados. Os lixiviados dos aterros foram selecionados com base no tempo de operação, e são oriundos de três aterros sanitários: Aterro Metropolitano de Gramacho, que é um aterro antigo com mais de 30 anos de operação, e atualmente encontra-se desativado; Aterro Controlado de Gericinó, que também é considerado um aterro antigo, com mais de 30 anos de operação, e desde 2013 só recebe resíduos domésticos, de construção civil e varrição pública; Aterro Sanitário CTR Seropédica, que é considerado um aterro recente com 5 anos de operação. Os ensaios do Processo Fenton-escuro, realizado em escala bancada e em pH=3,0 e razão mássica Fe^{+2}:H_2O_2 igual a 1:5 alcançaram remoções de 19%, 56,4% e 53,2% de DQO, 28,8%, 57% e 52,9% de COT, e apresentaram 56%, 71% e 85% de biodegradabilidade aeróbia, para os lixiviados de Gramacho, Gericinó e Seropédica, respectivamente. Para o processo Foto-Fenton solar, realizado em uma unidade piloto, nas condições a pH=3,0 e razão mássica Fe^{+2}:H_2O_2 igual a 1:5 foram alcançadas remoções de 78%, 88,2% e 84,5% de DQO, 80%, 88% e 85% de COT, e 65%, 79% e 87% na biodegradabilidade aeróbia. Essas condições permitiram as melhores condições de toxicidade com valores de CE50%, com *Aliivibrio fischeri,* de 54,2%, 76,5% e 81,2%, e *Lytechinus variegatus* de 51,3%, 83,1% e 76,4%, para os lixiviados de Gramacho, Gericinó e Seropédica tratados com Fenton-escuro, e 59,2%, 79,0%, 91,5% para *A. fischeri* e 63,9%, 85% e 91% para *L. variegatus*, tratados com Foto-Fenton solar, respectivamente. Quanto aos metais dosados nos lixiviados, foi verificado se existe uma redução nas concentrações de metais dos lixiviados, após o tratamento com os processos Fenton. Os valores dos metais encontrados nos aterros Gericinó e CTR Seropédica estão dentro dos limites máximos estabelecidos pelo CONAMA Resolução Nº 430/2011. No lixiviado do aterro de Gramacho, cabe ressaltar, foram detectados concentrações de níquel que superam em 27% o valor máximo permitido pela referida legislação, que é de 2,0 mg/L. Os demais metais analisados estão dentro do limite máximo estabelecido. Os resultados obtidos indicaram a diminuição da toxicidade, da matéria orgânica, e o aumento da biodegradabilidade para os lixiviados dos três aterros investigados.

ABSTRACT

Costa, Fabio Moraes. Study of biodegradability and leachate toxicity with different characteristics after Advanced Oxidation Processes. Thesis (Doctoral in Technology of Chemical and Biochemical Processes) - Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, in 2016.

The Leachate from municipal solid waste landfills is a complex mixture of organic and inorganic substances, which can cause damage to the environment due to the high concentration of recalcitrant organic matter and this toxicity. The physico-chemical and biological characteristics of the leachate depends directly on the type of landfill and its operation and the age of the landfill. This work iinvestigated the application of advanced oxidation processes (AOP), dark Fenton and Photo-Fenton solar, to improve the aiming at the reduction of organic matter presents in the leachate, just like the increase of the biodegradability to the effluent. The use of ecotoxicological tests occurred for the check the reduction of the toxicity of leachates treated. In toxicity tests were used the acute toxicity test with *Aliivibrio fischeri* test organisms, which is a marine bacterium, and chronic toxicity test with sea urchin *Lytechinus variegatus.* Were determined the levels of heavy metals copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), zinc (Zn) and nickel (Ni) in the leachate. It was checked if there is the attenuation in leachate metal concentrations after the treatment with process Fenton. The Leachate from landfills were selected based on the time of operating and they are from of three landfills: Landfill Gramacho, which is an old landfill with over 30 years of operation, and currently has been closed; Controlled Landfill Gericinó, which is also considered an old landfill, with over 30 years of operation, and since 2013 just receive building waste and sweeping public; Landfill CTR Seropédica, which is considered a new landfill with 5 years of operation. To the dark Fenton process employed in bench scale experiments and in pH = 3.0 and mass ratio Fe^{+2}: H_2O_2 = 1:5 were obtained removals of 19%, 56.4% and 53.2% of COD, 28.8%, 57% and 52.9% of TOC, and 56%, 71% and 85% in the aerobic biodegradation, for Leachate Gramacho, Gericinó and Seropédica, respectively. For Photo-Fenton solar process, conducted in a pilot unit in conditions at pH = 3.0 and mass ratio Fe^{+2}: H_2O_2 = 1: 5 removals were achieved in 78%, 88.2% and 84.5 % COD, 80%, 88% and 85% COT and 65%, 79% and 87% aerobic biodegradation. These conditions allowed the best conditions of toxicity and values of EC50% with *Aliivibrio fischeri,* 54.2%, 76.5% and 81.2%, and *Lytechinus variegatus* 51.3%, 83.1% and 76.4% for Leachate Gramacho, Gericinó and Seropédica treated with dark Fenton, and 59.2%, 79.0%, 91.5% for *A. fischeri* and 63.9%, 85% and 91% for *L. variegatus* treated with Photo-Fenton solar, respectively. For the metals measured in the leachate, the values found in Gericinó and CTR Seropédica landfills are within in the maximum limits established by Resolution number 430/2011 of CONAMA. In Gramacho landfill should be noted that were detected nickel metal values that exceed by 27% the maximum amount permitted by this legislation, which is 2.0 mg / L. The other metals analyzed for this landfill are within in the maximum limit. The results obtained indicated that decreased the toxicity, organic matter, and the increase the biodegradability for the three investigated landfills.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aterro Metropolitano de Gramacho (Fonte: Acervo do Autor) 32
(a) Lagoa de decantação do lixiviado de Gramacho 32
(b) Coleta do lixiviado na lagoa de decantação do Aterro de Gramacho 32
Figura 2 - Vista aérea do aterro de Seropédica.....33
Figura 3 - Foto aérea do aterro de Gericinó 34
Figura 4 – Esquema de funcionamento de emissão de luz em *A. fischeri* 47
Figura 5 – Experimento com lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó, do processo oxidativo Fenton-escuro. Precipitação dos íons férricos com adição de NaOH 53
Figura 6 – Unidade Piloto Solar.....55
Figura 7 - Unidade Piloto: Reator tipo descendente.....55
Figura 8 - Ensaio de biodegradabilidade.....62
Fonte: Acervo do Autor 62
Figura 9 - Cepas de *Aliivibrio fischeri* congeladas.....63
Figura 10 - Microtox ® M500 65
Figura 11 - Microtox ® Beckman USA.....65
Figura 12 - *Lytechinus variegatus* em aquário de quarentena.....67
Figura 13 - *Lytechinus variegatus* em tanque de manutenção.....68
Figura 14 - Procedimento para obtenção dos gametas.....68
Figura 15 - Liberação de gametas masculinos.....69
Figura 16 - Liberação de gametas femininos 70
Figura 17 - Desenvolvimento embrionário de *L. variegatus*, após 40 minutos de fecundação in vitro. Aumento de 400 vezes.....71
Figura 18 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gramacho tratado por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5.....75
Figura 19 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado de Gramacho bruto e tratado por processo Foto-Fenton solar, em pH=3,0 e ph=5,0.Tempo de reação=60 minutos.....77
Figura 20 – Valores da DQO do lixiviado de Gramacho tratado por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 78

Figura 21 - Redução da DQO e CE 50 (%) da toxicidade com o organismo-teste *Aliivibrio fischeri* utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado de Gramacho. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos 81
Figura 22 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gramacho bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos.....83
Figura 23 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gramacho bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos.....83
Figura 24 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....87
Figura 25 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....87
Figura 26– Biodegradabilidade do lixiviado de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....89
Figura 27 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gericinó tratado por processo Fenton-Escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 93
Figura 28 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado de Gericinó bruto e tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; e tempo de reação=60 minutos 94
Figura 29 - Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gericinó tratado por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 em 60 minutos de teste.....95
Figura 30 - Redução da DQO e resultados de toxicidade, CE 50 (%), utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado de Gericinó. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....98

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, e tempo de reação= 60 minutos. 99
Figura 31 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gericinó bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1;10. Tempo de reação= 60 minutos.....100
Figura 32 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gericinó bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1;10. Tempo de reação= 60 minutos.....100
Figura 33 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gericinó antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....103
Figura 34 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gericinó antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....103
Figura 35– Biodegradabilidade do lixiviado de Gericinó antes e após o tratamento com o Processo Fenton-escuro e solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....105
Figura 36 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Seropédica tratado por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5.....108
Figura 37 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado CTR Seropédica bruto e tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0 e pH=5,0. Tempo de reação= 60 minutos 109
Figura 38 - Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de CTR Seropédica tratado por processo Foto-Fenton. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 110
Figura 39 - Redução da DQO e resultados de toxicidade CE 50 (%) utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado CTR. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos 112
Figura 40 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado CTR Seropédica bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar.

Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos.....114
Figura 41 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado CTR Seropédica bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos.....115
Figura 42 – Concentração de metais no lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....117
Figura 43 – Concentração de metais no lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....117
Figura 44– Biodegradabilidade do lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.....119
Figura 45 - Demanda Química de Oxigênio dos lixiviados dos Aterros de Gericinó, Gramacho e CTR Seropédica, tratados por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda dos ensaios nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5.....123
Figura 46 - Demanda Química de Oxigênio dos lixiviados dos Aterros de Gericinó, Gramacho e CTR Seropédica, tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostras oriundas dos ensaios nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 124

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSTOS IDENTIFICADOS VIA SISTEMA CG/EM.....25

TABELA 2 – PARÂMETROS ANALISADOS EM LIXIVIADOS DE ATERROS EM OPERAÇÃO NO MUNDO. 28

TABELA 3 – PARÂMETROS DE LIXIVIADOS DE ATERROS BRASILEIROS.....30

TABELA 4 - TIPOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....35

TABELA 5 – RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS DOS PROCESSOS FENTON-ESCURO E FOTO-FENTON SOLAR OBTIDOS NA LITERATURA.....41

TABELA 6 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS ADOTADAS 57

TABELA 7 - POTÊNCIAS DETERMINADAS PARA OS TEMPOS DE DIGESTÃO ..59

TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DO ATERRO DE GRAMACHO..73

TABELA 9 – ESTUDO PRELIMINAR DO LIXIVIADO DE GRAMACHO. ENSAIOS DE REDUÇÃO DE DQO, E TOXICIDADE CE 50% COM *A. fischeri* 74

TABELA 10 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE DQO, COT E ABS 254 APÓS O PROCESSO FENTON-ESCURO E FOTO-FENTON SOLAR APLICADO NO LIXIVIADO DO ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO. 79

TABELA 11 – VALORES DE CE 50 (%) OBTIDOS NO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM O ORGANISMO-TESTE *Aliivibrio fischeri* NO ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO. AMOSTRA ORIUNDA DO ENSAIO NAS CONDIÇÕES: PH=3,0; FE^{2+}:H_2O_2= 1:5 E TEMPO DE REAÇÃO= 60 MINUTOS.....80

TABELA 12 – VALORES DE CE 50% EM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO PARA OS ORGANISMOS TESTES, NO ATERRRO METROPOLITANO DE GRAMACHO. PH 3,0 E RAZÃO MÁSSICA FE2+:H_2O_2 IGUAL A 1:5. 85

TABELA 13 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO DO ATERRO DE GERICINÓ.....91

TABELA 14 – ESTUDO PRELIMINAR DO LIXIVIADO DE GERICINÓ. ENSAIOS DE DQO E TOXICIDADE CE 50% COM *A. fischeri*.....92

TABELA 15 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DQO, COT E ABS 254 DO ATERRO CONTROLADO DE GERICINÓ APÓS TRATAMENTO COM OS PROCESSOS FENTON-ESCURO E FOTO-FENTON SOLAR. 96

TABELA 16 - VALORES DE CE 50 (%) OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM O ORGANISMO-TESTE *Aliivibrio fischeri* NO ATERRO CONTROLADO DE GERICINÓ. AMOSTRA ORIUNDA DO ENSAIO NAS CONDIÇÕES: PH=3,0; FE^{2+}:H_2O_2= 1:5 EM 60 MINUTOS DE TESTE.....97

TABELA 17 – VALORES DE CE 50 (%) OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM O ORGANISMO-TESTE *Lytechinus variegatus* NO ATERRO CONTROLADO DE GERICINÓ. 99

TABELA 18 – VALORES DE CE 50% EM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO PARA OS ORGANISMOS TESTES, NO ATERRRO CONTROLADO DE GERICINÓ. PH 3,0 E RAZÃO MÁSSICA FE^{2+}:H_2O_2 IGUAL A 1:5. 101

TABELA 19 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO DO ATERRO CTR SEROPÉDICA 106

TABELA 20 – ESTUDO PRELIMINAR DO LIXIVIADO DO CTR SEROPÉDICA. ENSAIOS DE DQO E TOXICIDADE CE 50% COM *A. fischeri*. TEMPO DE REAÇÃO= 60 MINUTOS. 107

TABELA 21 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE DQO, COT E ABS 254 APÓS O PROCESSO FENTON-ESCURO E FOTO-FENTON SOLAR APLICADO NO LIXIVIADO DO ATERRO CTR SEROPÉDICA. 111

TABELA 22 - VALORES DE CE 50 (%) OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM O ORGANISMO-TESTE *Aliivibrio fischeri* NO ATERRO CTR SEROPÉDICA. 112

TABELA 23 – VALORES DE CE 50 (%) OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM O ORGANISMO-TESTE *Lytechinus variegatus* NO LIXIVIADO DO ATERRO CTR SEROPÉDICA.....113

TABELA 24 – VALORES DE CE 50% EM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO PARA OS ORGANISMOS TESTES, NO ATERRRO SEROPÉDICA. PH 3,0 E RAZÃO MÁSSICA FE^{2+}:H_2O_2 IGUAL A 1:5.....116

TABELA 25 – RESUMO DE TODOS OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NESTE TRABALHO. 121

TABELA 26 – CONSTANTES DE PRIMEIRA ORDEM DAS CINÉTICAS DE DQO DOS ATERROS DE GRAMACHO, GERICINÓ E CTR SEROPÉDICA 125

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs 254 – Absorvância a 254 nm

AWWA – *American Water Works Association (* AWWA *Standards)*

CE 50 – Coeficiente de efeito observado a 50%

CE 90 – Coeficiente de efeito observado a 90%

CEO – Coeficiente de efeito observado

CG – Cromatografia em Fase Gasosa

COMLURB - Companhia Municipal de Limpeza Urbana

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CTR – Central de Tratamento de Resíduos Sólidos

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DDP – Diferença de potencial

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EM – Espectrometria de Massas

ETE - - Estação de Tratamento de Esgoto

FE – Fenton-escuro

FEEMA (atual INEA) – Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente

FS – Fenton solar

FVMP - Frequência de Ocorrência dos Valores Mais Prováveis

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INEA - Instituto Estadual Ambiental

NBR - Norma Brasileira Registrada

NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl

OECD – *Organasition for Economic Co-operation and Development*

POA - Processos Oxidativos Avançados

RSU - Resíduo Sólido Urbano

SBR – Borracha de butadieno estireno

SLAM - Sistema de Licenciamento Ambiental

SS – Sólidos sedimentáveis

SST – Sólidos em Suspensão Totais

SSV – Sólidos em Suspensão Voláteis

STV – Sólidos totais voláteis

TQ III – Tanque de armazenamento do efluente tratado da Unidade Piloto

TQ II – Tanque de mistura com agitação mecânica da Unidade Piloto

TQ I – Tanque de alimentação da Unidade Piloto

UCB – Universidade Castelo Branco

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UV – Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20

2. OBJETIVOS 23

2.1 OBJETIVO GERAL 23

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 23

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

3.1 LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS 24

3.2 ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO 31

3.3 ATERRO SANITÁRIO DE SEROPÉDICA 32

3.4 ATERRO CONTROLADO DE GERICINÓ (RIO DE JANEIRO) 33

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 34

3. 5.1 PROCESSO FENTON 36

3.5.2 PROCESSO FOTO – FENTON 39

3.5.3 MODELOS CINÉTICOS 43

3.6. AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE 42

3.6.1 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE UTILIZANDO *Aliivibrio fischeri* 45

3.6.1.1 BACTÉRIAS – ASPECTOS GERAIS 45

3.6.1.2 *Aliivibrio fischeri* – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS 46

3.6.2 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE, TESTE CRÔNICO DE CURTA DURAÇÃO, UTILIZANDO O OURIÇO-DO-MAR *Lytechinus variegatus* COMO ORGANISMO-TESTE 49

4. METODOLOGIA 51

4.1 LIXIVIADOS UTILIZADOS 51

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....52

4.2.1 PROCESSO FENTON – ESCURO 52

4.2.2 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR.....53

4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA 56

4.3.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL 58

4.3.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS.....58

4.3.3 ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA 60

4.3.4 ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA COM BACTÉRIAS BIOLUMINESCENTES *Aliivibrio fischeri* 63

4.3.4.1 BIOLUMINESCÊNCIA – SISTEMA MICROTOX ® 64

4.3.5 ENSAIOS DE TOXICIDADE CRÔNICA COM EMBRIÕES DE OURIÇOS-DO-MAR *Lytechinus variegatus* 66

4.3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA 72

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 73

5.1 LIXIVIADO DO ATERRO DE GRAMACHO.....73

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA 73

5.1.2 PROCESSO FENTON 74

5.1.2.1 ETAPA PRELIMINAR.....74

5.1.2.2 PROCESSO FENTON-ESCURO.....75

5.1.2.3 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR 76

5.1.3 RESULTADOS DE TOXICIDADE.....79

5.1.3.1 TOXICIDADE COM *Aliivibrio fischeri*.....80

5.1.3.2 TOXICIDADE CRÔNICA COM O OURIÇO-DO-MAR *Lytechinus variegatus*82

5.1.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE TOXICIDADE.....84

5.1.4 RESULTADOS DE METAIS 86

5.1.5 BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA.....89

5.2 LIXIVIADO DO ATERRO CONTROLADO DE GERICINÓ.....90

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA 90

5.2.2 PROCESSO FENTON 92

5.2.2.1 ETAPA PRELIMINAR.....92

5.2.2.2 PROCESSO FENTON-ESCURO.....93

5.2.2.3 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR 94

5.2.3 RESULTADOS DE TOXICIDADE.....96

5.2.3.1 TOXICIDADE COM *Aliivibrio fischeri*.....96

5.2.3.2 TOXICIDADE CRÔNICA COM *Lytechinus variegatus* 98

5.2.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE TOXICIDADE.....101

5.2.4 RESULTADOS DE METAIS 102

5.2.5 BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA.....104

5.3 LIXIVIADO DO ATERRO CTR SEROPÉDICA.....106

5.3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA 106

5.3.2 PROCESSO FENTON 107

5.3.2.1 ETAPA PRELIMINAR.....107

5.3.2.2 PROCESSO FENTON-ESCURO.....108

5.3.2.3 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR 109

5.3.3 RESULTADOS DE TOXICIDADE.....111

5.3.3.1 TOXICIDADE COM *Aliivibrio fischeri*.....111

5.3.3.2 TOXICIDADE CRÔNICA COM *Lytechinus variegatus* 113

5.3.3.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE TOXICIDADE.....115

5.3.4 RESULTADOS DE METAIS 117

5.3.5 BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA.....119

5.4 COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES ATERROS.....120

6. CONCLUSÕES 123

7. RECOMENDAÇÕES.....129

8. REFERÊNCIAS.....130

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os aterros sanitários se tornaram uma das soluções ambientais, para o que antes eram os lixões a céu aberto. O lixiviado, líquido que resulta da matéria orgânica em decomposição, e presente nos aterros sanitários é extramente variável e está condicionado aos tipos de resíduos recebidos.

A norma brasileira NBR 8849/1985 (ABNT, 1985) define chorume (lixiviado) como o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, de cor escura, mau cheiro e elevada DQO.

Segundo ABRELPE (2014), a geração total de resíduos sólidos urbanos no Brasil em 2014 foi de aproximadamente 78,6 milhões de toneladas o que representa um aumento de 2,9% de um ano para outro, índice superior a taxa de crescimento populacional no país no período, que foi de 0,9%. Na região Sudeste brasileira os 1.668 municípios geraram em 2014 a quantidade de 105.431 tonaledas/dia de resíduos sólidos urbanos, das quais 97,3% foram coletados. Os dados indicam crescimento de 3,5% no total coletado e aumento de 3,3% na geração de resíduos em relação a 2013.

Os lixiviados dos aterros apresentam elevada toxicidade e concentração de matéria orgânica, além de grande variabilidade de compostos orgânicos na sua composição, tornando-se complexo o tratamento uma vez que depende diretamente do tipo de resíduo que o originou.

O tratamento para os lixiviados de aterros tem recebido significante atenção nos últimos anos, em especial em áreas municipais. Amostras com alta concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal geralmente são tratadas com a combinação de métodos físico-químicos e biológicos (UYGUR, 2004).

Alguns fatores afetam a composição do lixiviado, sendo os mais importantes: a composição do resíduo, o local, o projeto, o modo de operação, condições climáticas ao seu redor, além da hidrologia local. A idade do aterro também influencia significativamente na composição química do lixiviado. Os lixiviados gerados em aterros mais novos tendem a ser mais biodegradáveis, enquanto que os de aterros mais antigos são, em geral, mais recalcitrantes (LAK *et al.* 2012; BILA, 2000).

O tratamento biológico do lixiviado tem se mostrado pouco eficiente na presença da DQO recalcitrante e os tratamentos físico-químicos, normalmente, apresentam custos bastante elevados, operação complexa e geração de lodo químico de difícil gestão (SANTOS, 2010).

Desta forma, o uso de tecnologias avançadas como os Processos Oxidativos Avançados (POAs) pode ser uma alternativa eficaz no pré-tratamento destes lixiviados. Tais tecnologias constituem um grupo de técnicas que envolvem a geração de espécies altamente oxidantes. Entre os Processos Oxidativos Avançados, um grande destaque tem sido dado ao uso do peróxido de hidrogênio juntamente com sais de ferro, conhecido como o Processo Fenton, devido principalmente ao seu baixo custo e alta eficiência na degradação de compostos recalcitrantes.

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser aplicados de inúmeras formas, por exemplo, no pré-tratamento do lixiviado dos aterros sanitários, degradando a DQO recalcitrante, e em seguida recebendo o tratamento adequado em estações de tratamento com sistemas físico-químicos e biológicos (NOGUEIRA et al., 2007).

Após o tratamento com POA, é indicada a aplicação de testes ecotoxicológicos, a fim de se verificar a diminuição dos efeitos de toxicidade. O princípio do teste de toxicidade consiste em expor organismos-teste representativos do ambiente a várias concentrações de uma ou mais substâncias durante determinado período de tempo para avaliação de seu potencial tóxico, sendo os efeitos detectados através de respostas nos organismos (CETESB, 1990).

A proposta deste trabalho é complementar as pesquisas atuais relacionadas ao tratamento de lixiviado com novas informações, utilizando para isso POA de baixo custo, Fenton, e um processo promissor que utiliza a luz como fonte natural, Foto-Fenton. Este trabalho preencherá a lacuna existente quanto à avaliação de formas eficazes para o tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos, além de propor uma investigação minuciosa de diversos processos físico-químicos que consigam aumentar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade destes lixiviados.

A inovação deste trabalho consistiu em investigar e trabalhar com os lixiviados de três aterros sanitários simultaneamente: Aterro Metropolitado de Gramacho, Aterro Controlado de Gericinó e Aterro Sanitário de Seropédica. Cada

aterro apresenta aspectos e características distintas, quanto à idade e o funcionamento.

O Aterro de Seropédica é recente, 2011, contando com cinco anos de operação e só recebeu resíduos sólidos urbanos (COMLURB, 2016). A fase de degradação do resíduo deste aterro iniciou-se com a presença de bactérias que fizeram a hidrólise, fase aeróbia, que perdurou por várias semanas. Após este período de degradação, ocorreu a presença de bactérias anaeróbias facultativas, e posteriormente a degradação deste resíduo através de uma fase do aterro denominda de Acetogênica. Atualmente predomina neste aterro a fase acetogênica, com a presença de processos fermentativos, baixos valores de pH, em torno de 4,0 a 6,5; predominância de compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, por exemplo, ácidos graxos voláteis e amônia (TIRADO-SOUTO E ZAMBERLAN, 2013).

O Aterro Controlado de Gericinó é considerado antigo, com mais de 30 anos de operação, e recebeu somente resíduos sólidos urbanos. O aterro encontra-se em uma fase, preferencialmente, com organismos denominados metanogênicos, estritamente anaeróbios, e com valores de pH em torno de 7,0 devido ao consumo dos ácidos voláteis. Devido à presença destes microrganismos, atualmente o aterro encontra-se na fase metanogênica (TIRADO-SOUTO E ZAMBERLAN, 2013). Após o fechamento o aterro, opera somente para o recebimento de entulhos resultantes da construção civil e demolições (COMLURB, 2014).

O Aterro Metropolitano de Gramacho no momento encontra-se desativado, sendo um aterro considerado muito antigo, com mais de 30 anos de operação. As arquéias metanogênicas consumiram o resíduo deste aterro, com maior eficiência, pelo tempo de existência, a matéria orgânica disponível, e restando a DQO mais recalcitrante e de menor biodegradabilidade. Diferentemente dos outros aterros recebeu resíduos sólidos urbanos e industriais (TIRADO-SOUTO E ZAMBERLAN, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a aplicação do uso de Processos Oxidativos avançados (POA) no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, tais como os processos Fenton (escuro, bancada) e Foto-Fenton solar em escala piloto, com radiação solar natural.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as melhores condições do Processo Fenton (pH, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+}) para a remoção de compostos recalcitrantes e o aumento da biodegradabilidade de diferentes lixiviados, em escala de laboratório;
- Avaliar as melhores condições do Processo Foto-Fenton solar (pH, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+}) para a remoção de compostos recalcitrantes e aumento da biodegradabilidade de diferentes lixiviados, em escala piloto;
- Analisar a toxicidade dos lixiviados, bruto e tratado, com o teste de toxicidade aguda de bactérias marinhas bioluminescentes *Aliivibrio fischeri* e com o teste crônico de curta duração com os ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus*;
- Avaliar o impacto do tratamento com POA na concentração de metais pesados;
- Investigar a biodegradabilidade aeróbia dos lixiviados antes e após os tratamentos;
- Correlacionar todos os resultados obtidos com as características dos aterros que deram origem aos lixiviados estudados.
- Avaliar o processo oxidativo mais eficiente, entre o Fenton tradicional (homogêneo), escala de bancada, e o Foto-Fenton solar em escala piloto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lixiviados de Aterros Sanitários

A Norma da ABNT, NBR 8419/1992, define aterro sanitário como a disposição de resíduos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais.

O aumento contínuo da industrialização e do comércio ao redor do mundo tem sido acompanhado nas últimas décadas por um rápido crescimento de resíduos sólidos nos aterros municipais. No Estado do Rio de Janeiro com a população estimada em 16.461.173 de habitantes foram gerados 21.834 (t/dia) de resíduos sólidos urbanos, sendo a destinação final de 68,4% para Aterros Sanitários, 21,7% para os Aterros Controlados e 9,9% para lixões (ABRELPE, 2014).

Bulc et al. (2006) afirmam que a remoção do lixiviado produzido para tratamento fora do aterro requer investimentos e financiamentos, pois transportar o lixiviado para ETE em outros locais tem custos elevados e alto risco de contaminação, em casos de acidentes.

Segundo Uygur et al. (2004), os lixiviados de aterros apresentam altas concentrações de DQO, amônia e presença de metais pesados, o que torna difícil o tratamento biológico convencional. O controle analítico dos lixiviados através do monitoramento dos parâmetros, deve incluir o pH, DBO, DQO, nitrogênio amoniacal e total, além da determinação dos metais (COTMAN, 2010).

Gotvajn et al. (2009), na Eslovênia, afirmam que os lixiviados de aterros são considerados uma mistura de vários compostos originários da disposição de materiais, resultantes de processos bióticos e abióticos. O regime pluviométrico local, a geologia, o modo de operação e compactação do aterro podem alterar as características físico-químicas de cada lixiviado. O contínuo monitoramento e a caracterização destes lixiviados em aterros, em operação ou não, é importante na manutenção e preservação dos diferentes ecossistemas.

Durante o processo de degradação biológica do lixiviado, o contato com a água da chuva que percola o aterro, gera compostos tóxicos, com valores elevados

de DBO e DQO, traços de metais dissolvidos e nitrogênio amoniacal (NASCIMENTO et al., 2001).

Segundo Nascimento et. al. (2001), na avaliação por cromatografia do lixiviado bruto do aterro sanitário da cidade de Gravataí (RS), foram encontrados dezoito compostos (Tabela 1) que apresentam potencial toxicológico, indicando que a degradação pela ação bacteriológica não é eficiente.

Tabela 1 – Compostos identificados via sistema CG/EM

Composto	Massa Molar (g/mol)	Grupo funcional
Ciclohexano	128	- COOH
Azepinona	113	R- CO-R1
Ácido fenil acético	136	-OH
Hidrato de terpinol	172	-OH
Terpenediol	170	-OH
Acetoxilinalol	212	-OH
Ácido benzenopropanóico	150	-COOH
Ácido meliéster	168	-COOH
Trimetil-ciclohexano	152	-COH
N-etilfenil-acetamida	163	-COO–NR2
C2 –benzosixazola	147	=N-O-
C3- Benzenosulfonamida	199	-COO-NH2
Benzotiazolona	151	R-CO-R
Isobutil ftalato	278	-COOC4
C4- purina –dihidro-diona	208	R-CO-R
Bisfenol A	228	-OH
Diaza-dicetocil-tetradecano	226	R2-N-N-R2
Dioctil adipato	370	-COO-

Fonte: Nascimento et al. (2001)

Na Tabela 1 é possível observar a grande diversidade de compostos aromáticos e xenobióticos, que são degradados mais lentamente pela ação de microrganismos.

Oman et al. (2007) avaliaram doze aterros municipais na Suécia. Foram avaliados características e parâmetros comuns, como o pH e a DQO, entretanto comparou-se 45 tipos de metais encontrados nesses aterros. Todos os níveis de metais, pH e DQO estavam enquadrados nos parâmetros máximos estabelecidos na legislação internacional.

As características dos lixiviados são determinadas principalmente pelo consórcio de microrganismos, e pela fase de operação de cada aterro. Alguns fatores afetam a composição do lixiviado, sendo os mais importantes: a composição do resíduo, o local, o projeto, o modo de operação, condições climáticas ao seu redor, além da hidrologia local (NASCIMENTO et al., 2001).

Nascimento et al. (2001) afirmam que pela falta de conhecimento dos compostos presentes nos lixiviados, não há uma correta previsão na efetividade do tratamento aplicado. Estrógenos, plastificantes como o dietilhexilftalato e compostos orgânicos voláteis podem interferir também no tratamento dos lixiviados.

Um problema ambiental comum é a diminuição do oxigênio dissolvido quando a carga orgânica biodegradável do lixiviado chega aos corpos receptores e acelera o processo de eutrofização. Os elementos traços quando bioacumulados podem ser tóxicos e permanecer nos ecossistemas (SANTOS, 2010).

A composição do lixiviado pode variar bastante de um local para outro, bem como no mesmo local, em diferentes épocas do ano. Isso se dá em função de as características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados dependerem do tipo de resíduo aterrado, do grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro e tipo de operação. A biodegradabilidade dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados, pode ser dividida em fases como hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (FERNANDES et al., 2006).

A primeira fase, hidrólise, está associada com a disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSU), iniciando com o acúmulo de umidade no terreno. A fase seguinte corresponde à ação de bactérias que metabolizam a matéria orgânica e excretam esse material para fora da célula. A terceira fase ocorre pela oxidação dos compostos excretados pelas células bacterianas, o pH apresenta valores menores que 6,5 sendo conhecida como fase ácida. Na última fase os microrganismos anaeróbios consomem os produtos intermediários da fase acetogênica, liberando metano e gás carbônico. Nesta fase ocorre aumento do pH, pelo consumo dos ácidos voláteis, com valores entre 6,6 e 7,3 próximos da neutralidade (SOUTO, 2009).

A Tabela 2 mostra os principais parâmetros, DQO, DBO, relação DBO/DQO, pH, sólidos suspensos, nitrogênio total e amoniacal, metais, presentes nas composições dos lixiviados dos principais aterros reportados na literatura.

Tabela 2 – Parâmetros analisados em lixiviados de aterros em operação no mundo

Idade	Aterro sanitário	DQO	DBO	DBO/DQO	pH	SS	NTK	NH_3-N
R	Canadá	13,800	9660	0,70	5,8	–	212	42
	Canadá	1870	90	0,05	6,58	–	75	10
R	China, Hong Kong	15,700	4200	0,27	7,7	–	–	2,260
R	China, Hong Kong	17,000	7300	0,43	7,0–8,3	>5000	3,200	3,000
R		13,000	5000	0,38	6,8–9,1	2000	11,000	11,000
R		50,000	22,000	0,44	7,8–9,0	2000	13,000	13,000
R	China (continente)	1900–3180	3700–8890	0,36–0,51	7,4–8,5	–	–	630–1,800
R	Grécia	70,900	26,800	0,38	6,2	950	3,400	3,100
R	Itália	19,900	4000	0,20	8	–	–	3,917
R	Itália	10,540	2300	0,22	8,2	1666	–	5,210
R	Coreia do Sul	24,400	10,800	0,44	7,3	2400	1,766	1,682
R	Turquia	16,200–20,000	10,800–11,000	0,55–0,67	7,3–7,8	–	–	1,120–2,500
		35,000–50,000	21,000–25,000	0,5–0,6	5,6–7,0	–	–	2,020
R	Turquia	35,000–50,000	21,000–25,000	0,5–0,6	5,6–7,0	2630–3930	2,370	2,020
R	Turquia	10,750–18,420	6380–9660	0,52–0,59	7,7–8,2	1013–1540	–	1,946–2,002
I	Canadá	3210–9190	–	–	6,9–9,0	–	–	–
I	China	5800	430	0,07	7,6	–	–	–
I	China, Hong Kong	7439	1436	0,19	8,22	784	–	–
I	Alemanha	3180	1060	0,33	–	–	1,135	884
I	Alemanha	4000	800	0,20	–	–	–	800
I	Grécia	5350	1050	0,20	7,9	480	1,100	940
I	Itália	5050	1270	0,25	8,38	–	1,670	1,330
I	Itália	3840	1200	0,31	8	–	–	–
I	Polônia	1180	331	0,28	8	–	–	743
I	Taiwan	6500	500	0,08	8,1	–	–	5,500
I	Turquia	9500	–	–	8,15	–	1,450	1,270
A	Brasil	3460	150	0,04	8,2	–	–	800
A	Estônia	2170	800	0,37	11,5	–	–	–
A	Finlândia	556	62	0,11	–	–	192	159
A	Finlândia	340–920	84	0,09–0,25	7,1–7,6	–	–	330–560
A	França	500	7,1	0,01	7,5	130	540	430
A	França	100	3	0,03	7,7	13–1480	5–960	0,2
A	França	1930	–	–	7	–	–	295
A	Malásia	1533–2580	48–105	0,03–0,04	7,5–9,4	159–233	–	–
A	Coreia do Sul	1409	62	0,04	8,57	404	141	1,522
A	Turquia	10,000	–	–	8,6	1600	1,680	1,590

Fonte: adaptado de Renou et al. (2007). R (aterros recentes com até 5 anos), I(aterros intermediários com até 10 anos) e A (aterros antigos com mais de 20 anos)

De acordo com a Tabela 2 existe uma ampla faixa de valores entre os parâmetros analisados, mas a relação DBO/DQO pode definir se o aterro é considerado recente, com idade intermediária ou antigo. Lixiviados de países como a Turquia, Grécia, Canadá e China apresentam altos valores de DQO e DBO, e razão DBO/DQO com valores maiores que 0,04, o que caracteriza aterros recentes. A relação DBO/DQO para a determinação da idade dos aterros é corroborado por

Techobanoglous et al. (1993), que afirmam a relação em torno de 0,7 para aterros recentes, e valores inferiores a 0,2 para aterros antigos.

Segundo Orlando (2014), aterros recentes, não estabilizados, apresentam idade em torno de 5 anos, com características representadas por substâncias de baixa massa molar, presença de ácidos graxos voláteis e pH com valores inferiores a 7,0.

De acordo com Celere et al. (2007), lixiviados de aterros com até 5 anos, apresentam micro-organismos anaeróbios, também chamados de acetogênicos que hidrolisam e fermentam a celulose, além de outros tipos de resíduos putrescíveis, produzindo compostos solúveis, como ácidos voláteis e produtos nitrogenados.

Renou et al. (2007) afirmam que valores de DBO/DQO menores ou iguais a 0,04 indicam aterros antigos. Para valores acima de 0,04 até 0,7, os aterros são considerados recentes. Para avaliação de idades intermediárias deve ser analisados outros parâmetros, por exemplo, a concentração de compostos nitrogenados.

Segundo Pi et al. (2009), a decomposição dos resíduos dispostos no aterro sanitário afeta a produção de lixiviado. O percolado arrasta substâncias orgânicas e inorgânicas, produtos da decomposição. Suas características dependem do tipo de material disposto no aterro e a fase em que se encontram.

A Tabela 3 mostra os principais parâmetros analisados em lixiviados gerados nos aterros do Brasil em um trabalho desenvolvido por Souto e Povinelli (2007).

Tabela 3 – Parâmetros de lixiviados de aterros brasileiros

Parâmetros	Amplitude	Valores mínimos e Média
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6
Alcalinidade (mg/L $CaCO_3$)	750 – 11.400	750 – 7.100
Dureza (mg/L CaCO3)	95 – 3.100	95 – 2.100
Condutividade (µS/cm)	2950 – 2.500	2.950 – 17.660
DBO (mg/L O2)	< 20 – 30.000	< 20 – 8.600
DQO (mg/L O2)	190 – 80.000	190 – 22.300
Óleos e graxas (mg/L)	10 – 480	10 – 170
Fenóis (mg/L C6H5OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0
NTK (mg/L N)	80 – 3.100	Não há
N-amoniacal (mg/L N)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800
N–orgânico (mg/L N)	5 – 1.200	400 – 1.200
N–nitrito (mg/L N)	0 – 50	0 – 15
N–nitrato (mg/L N)	0 - 11	0 – 3,5
P-total (mg/L)	0,1 – 40	0,1 – 15
Sulfeto (mg/L)	0 – 35	0 – 10
Sulfato (mg/L)	0 – 5.400	0 – 1.800
Cloreto (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000
Sólidos Totais (mg/L)	3.200 – 21.900	3.200 – 14.400
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	630 – 20.000	630 – 5.000
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.100 – 14.500	2.100 – 8.300
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	5 – 2.800	5 – 700
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	5 - 530	5 - 200
Ferro (mg/L)	0,01 – 260	0,01 – 65
Manganês (mg/L)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0
Cobre (mg/L)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15
Níquel (mg/L)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5
Cromo (mg/L)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5
Zinco (mg/L)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5

Fonte: Souto e Povinelli (2007).

Na Tabela 3, pode ser observada a amplitude dos parâmetros analisados nos lixiviados de aterros brasileiros. É possível observar valores extremamente elevados para DQO, por exemplo, 80.000 mg/L, para os sólidos totais, com 21.900 mg/L, DBO com valores de 30.000 mg/L e alcalinidade de 11.400 mg/L. O aumento destes valores pode estar associado a regiões brasileiras com índices pluviométricos extremamente baixos. Outro dado relevante é a concentração de metais nestes aterros brasileiros, como por exemplo, o ferro, que apresenta concentração de 260 mg/L e o chumbo 2,8 mg/L, valores considerados extremamente elevados (SOUTO e POVINELLI, 2007).

3.2 Aterro Metropolitano de Gramacho

O Aterro Metropolitano de Gramacho situa-se em Duque de Caxias, município do Estado do Rio de Janeiro e ocupa uma área de 1,3 km^2, margeando a Baía da Guanabara. Segundo Campos et al. (2013), o aterro operou de 1978 a 2012 e recebeu uma média de 9.500 ton/dia de resíduos urbanos da região Metropolitana do Rio de Janeiro. Ainda segundo os autores, no início da sua operação, a área era um lixão e recebia resíduos industriais; a partir de 1995, a área foi recuperada e desde então foi operado como aterro sanitário, recebendo apenas resíduos urbanos.

O projeto do Aterro de Gramacho foi estruturado na década de 1970, a partir das metas do programa regional de desenvolvimento. A proposta contemplava a disposição final dos resíduos sólidos urbanos das Cidades do Rio de Janeiro, Nilópolis, Duque de Caxias, Nova Iguaçu e São João de Meriti. A previsão era destinar, inicialmente, cerca de três mil toneladas de resíduo por dia. Sua vida útil foi estimada em vinte anos. A área escolhida pertencia à União, e apesar de a Portaria nº 53/79 do CONAMA proibir o lançamento de resíduos em cursos de água, o aterro teve a sua instalação concluída. Lixões tampouco podem ser erguidos perto de postos, comunidades ou recursos hídricos. A previsão para o talude da massa de lixo para o ano de 2002 seria de 30 metros de altura de resíduos e cobertura (NASCIMENTO, 2009).

O Aterro de Gramacho entrou no século XXI recebendo cerca de 9 mil toneladas de lixo ao dia, formando elevações que alcançavam até 36 metros de altura. Com área de 285 hectares, o Aterro de Gramacho contribuía significativamente para a poluição ambiental do Rio de Janeiro, principalmente das águas da Baía de Guanabara (NASCIMENTO, 2009).

Desde 1996, a Prefeitura do Rio de Janeiro, por meio da COMLURB, vinha investindo na recuperação ambiental do Aterro de Jardim Gramacho. Entre as inúmeras intervenções executadas, houve a cobertura dos resíduos sólidos com argila e outros materiais impermeáveis (AMADOR, 2013). Além da cobertura dos resíduos ocorreu a melhoria do sistema de drenagem de águas pluviais; da captação dos gases produzidos através de poços; da aplicação de barreira vegetal; da melhoria do sistema de drenagem e coleta de lixiviado (Figura 1), e da implantação de estação de tratamento do lixiviado (NASCIMENTO, 2009).

O sistema de tratamento do resíduo do Aterro de Gramacho é composto de equalização em lagoa, tratamento físico-químico de coagulação - clarificação e correção do pH; seguido de tratamento biológico aeróbio por lodos ativados. O polimento do lixiviado é obtido pelo processo de membranas de nanofiltração (GIORDINO et al.,2002).

(a)

(b)

Figura 1 – Aterro Metropolitano de Gramacho (Fonte: Acervo do Autor)
(a) Lagoa de decantação do lixiviado de Gramacho
(b) Coleta do lixiviado na lagoa de decantação do Aterro de Gramacho

3.3 Aterro Sanitário de Seropédica

A Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTR) da empresa Ciclus está situada na Estrada Santa Rosa (Seropédica), pertencente ao grupo Haztec de Tecnologia Ambiental, que obteve a concessão de operação da COMLURB. A CTR representa atualmente 80% do destino final da produção de resíduos sólidos dos municípios do Rio de Janeiro, Seropédica e Itaguaí (COMLURB, 2014).

O aterro sanitário de Seropédica (Figura 2), município da baixada fluminense do Estado do Rio de Janeiro, iniciou suas atividades em abril de 2011, e por isso é considerado um aterro recente.

Rocha (2011) relata que o aterro apresenta características topográficas favoráveis à operação, por possuir grandes áreas planas, geometria local favorável e disponibilidade natural de solos argilosos que são usados como área de empréstimo para a cobertura diária dos resíduos.

A CTR Seropédica foi inaugurada no ano de 2011 e projetada para operar por 20 anos, com uma demanda de resíduos média de 8.000 t/dia (COMLURB, 2013). Atualmente esse valor ultrapassa aos 10.000 t/dia reduzindo a vida útil para 15 anos. São produzidos cerca de 450 m^3 de lixiviados diariamente (CICLUS, 2013). Em 2013 esse lixiviado era encaminhado a Estação de Tratamento de Efluentes de Icaraí, Niterói a 115 km de distância, com grande risco de contaminação ambiental em caso de acidente. Atualmente a CTR conta com a finalização das obras da ETE local para o tratamento do lixiviado (GATE, 2013).

Figura 2 - Vista aérea do aterro de Seropédica
Fonte: www.comlurb.rio.rj.gov.br

3.4 Aterro Controlado de Gericinó (Rio de Janeiro)

O Aterro Controlado de Gericinó (Figura 3), Bangu, foi recuperado em 2002 pela COMLURB, sendo constituído somente para as atividades de disposição de resíduos sólidos de origem residencial, comercial e resíduo de varrição pública. Anteriormente conhecido como Aterro de Bangu, está localizado na estrada do Gericinó, s/n, Bangu, RJ, próximo ao complexo de presídios de Bangu, na zona oeste.

Segundo a COMLURB (2009), a área do aterro de Gericinó ocupa atualmente 200.000 m^2, contando com a impermeabilização da base com argila compactada e a aplicação de manta de PVC e sistema de drenagem de lixiviado.

A Figura 3 representa a vista aérea da área ocupada pelo aterro de Gericinó.

Figura 3 - Foto aérea do aterro de Gericinó
Fonte: www.comlurb.rio.rj.gov.br

3.5 Processos Oxidativos Avançados

Segundo Jardim e Nogueira (1998), os Processos Oxidativos Avançados (POA) permitem que os compostos presentes, por exemplo, em lixiviados de aterros sanitários e que não são degradados por métodos de tratamentos convencionais, sejam oxidados promovendo a sua mineralização em CO_2 e água.

Quando a total mineralização não for possível, a ação dos POA pode transformar estes compostos refratários e dificilmente elimináveis em substâncias biologicamente degradáveis ou então, pelo menos, em substâncias que possam ser mais facilmente eliminadas por processos físico-químicos convencionais (ARAUJO, 2008).

Podem ser classificados em dois grupos: Homogêneos e Heterogêneos. A Tabela 4 identifica esses dois grupos.

Tabela 4 - Tipos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
Homogêneos	O_3/H_2O_2 O_3/OH H_2O_2/ Fe^{+2}	O_3/UV H_2O_2/UV $O_3/ H_2O_2/UV$ UV/Vácuo $H_2O_2/Fe^{+2}/UV$
Heterogêneos	Eletro Fenton	$TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/ H_2O_2/UV$

Fonte: Adaptado de Araújo (2008)

Parsons (2005) ressalta que nos últimos anos cresceu o interesse pelo estudo e aplicação dos Processos Oxidativos Avançados no tratamento de efluentes. Segundo o autor, na última década foi grande o interesse da comunidade científica por estudos envolvendo peróxido de hidrogênio em combinação com catalisadores e ozônio com UV, assim como a Reação de Fenton.

Os processos Oxidativos Avançados (POA) constituem uma série de metodologias que têm em comum a geração de radicais hidroxila, sendo o principal deles o radical hidroxila livre (HO·) e a sua utilização na oxidação de contaminantes presentes em efluentes e no solo (ARAUJO, 2008).

O radical hidroxila é um agente com elevado potencial de oxidação (E^o = 2,8 V), extremamente reativo e de reduzida seletividade, que o torna capaz de atacar uma diversidade de moléculas orgânicas (TEEL et al., 2001).

A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma seqüência de reações químicas (HASSEMER, 2006).

Uma outra importante vantagem relacionada aos POA está no fato desses processos não deixarem resíduos de reagentes no efluente durante o seu tratamento. O oxidante em questão, radical HO•, só existe durante o processo de oxidação, sendo, posteriormente, reduzido a hidróxido ou combinado com íons H^+ para produzir H_2O (LIMA, 1998).

A maioria dos Processos Oxidativos Avançados combina um oxidante forte, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o ozônio (O_3), catalisadores, como íons de metais de transição e semicondutores como o dióxido de titânio. Usando o peróxido de hidrogênio como oxidante, a formação de radicais pode ser favorecida, associada ao uso de radiação ultravioleta e/ou a adição de catalisadores, como o ferro e TiO_2 (HASSEMER, 2006).

Os POA podem ser empregados isoladamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada se dá, principalmente, para a degradação de substâncias de águas contaminadas, como é o caso, por exemplo, de águas poluídas com compostos organohalogenados (hidrocarbonetos clorados) e defensivos agrícolas. Nesse caso é necessário proceder a uma oxidação completa das substâncias de forma a torná-las menos ofensivas do ponto de vista ambiental (ARAUJO, 2008).

No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, a aplicação dos POA geralmente é como um tratamento prévio ou posterior, visando em geral, apenas à transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial (KUNZ et al., 2002).

Ince et al. (1999), na Turquia, corroboraram com a importância do uso dos processos oxidativos avançados alternativos no tratamento terciário e afirmam que a tecnologia é promissora na destruição de muitos compostos refratários, incluindo compostos orgânicos aromáticos e halogenados.

3. 5.1 Processo Fenton

Em 1894, H.J.H Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Somente a partir da década de 60 do séc. XX, esse processo passou a ser aplicado.

Em todo o mundo o processo Fenton vem sendo utilizado como ferramenta na tratabilidade dos lixiviados de aterros industriais. Guo et al. (2010) relatam a importância do processo Fenton como um processo oxidativo avançado, que pode ser aplicado isoladamente ou combinado com outros POA.

As Reações 1-8, apresentadas a seguir, resumem as principais reações que ocorrem no processo Fenton (ARAÚJO, 2008).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$ (meio ácido) (1)

($k_1 \approx 53\text{-}76\ M^{-1}s^{-1}$) (Sun et al., 2007)

$RH + \bullet OH \longrightarrow R` + H_2O$ (2)

($k_2 \approx 10^7 - 10^9 M^{-1}s^{-1}$) (Sun et al., 2007)

$Fe^{2+} + \bullet OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (3)

($k_3 \approx 2{,}6\text{-}5{,}8 \times 10^8\ M^{-1}s^{-1}$) (Sun et al., 2007)

$H_2O_2 + \bullet OH \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$ (4)

($k_4 = 3{,}3 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$) (Neyens e Bayens, 2003)

$H_2O_2 + RH \longrightarrow$ Produtos Oxidados (5)

$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + Fe^{2+} + H^+$ (6)

($k_5 \approx 0{,}01\text{-}0{,}02\ M^{-1}s^{-1}$) (Sun et al., 2007)

$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ (7)

($K_6 \approx 0{,}33\text{-}2{,}1 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$) (Sun et al., 2007)

$Fe^{3+} + R\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + R\bullet$ (8)

De um modo geral, o mecanismo do Reativo de Fenton e as reações citadas anteriormente, podem ser resumidas:

- (1) Decomposição a partir do íon ferroso do peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila;
- (2) Oxidação de poluentes e decomposição química;
- (3) O radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso, agindo como agente sequestrante;
- (4) O radical hidroxila pode também reagir com o peróxido de hidrogênio;
- (5) Oxidação direta da matéria orgânica pelo peróxido de hidrogênio;
- (6 e 7) Decomposição do peróxido de hidrogênio a partir do Fe^{3+}, reação denominada Fenton-like ou Tipo-Fenton, que permite a regeneração do Fe^{2+};
- (8) Regeneração do Fe^{2+} a partir da reação do Fe^{3+} com radicais orgânicos.

O íon ferroso (Fe^{2+}) faz a catálise e a decomposição do peróxido de hidrogênio, originando radicais hidroxila, que decompõem a matéria orgânica

complexa, causando a sua degradação. Íons Fe^{2+} em excesso capturam os radicais HO• produzindo íons férricos e terminando a reação. Quando o peróxido está em excesso ocorre o seqüestro de HO_2•, que possui um potencial de oxidação menor. Diante disso, é necessário estabelecer uma dosagem ideal entre o ferro e o peróxido, a fim de que o sistema funcione com o máximo de eficiência.

Segundo Lak et al. (2012), o Reagente de Fenton é muito utilizado como processo oxidativo avançado pelo seu baixo custo de implantação.

A oxidação com Fenton é um dos mais eficientes processos oxidativos avançados, podendo atingir até 86% de remoção, por exemplo, na DQO de lixiviados de aterros sanitários. A desvantagem do sistema Fenton é a geração de lodo (GOTVAJN et al., 2009).

Mahmud et al. (2012) avaliaram diferentes estratégias de tratamento no lixiviado de aterros na cidade de Dhaka, Bangladesh. Vários experimentos foram testados: tratamento biológico aeróbio, coagulação e POA. A eficiência foi monitorada pela remoção de DQO e cor. O tratamento com Fenton foi positivo, removendo de 68% a 87% da DQO inicial. Os autores consideraram o Fenton como o melhor tratamento oxidativo avançado para os lixiviados de aterros sólidos.

Pacheco et al. (2004) consideraram os POA como uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes com características como as apresentadas pelos lixiviados, por exemplo, volumes relativamente pequenos, elevada DQO, reduzida DBO e presença de espécies recalcitrantes. Sugeriram o tratamento utilizando Fenton em pH 4,0 e UV/H_2O_2 em pH igual a 1,0.

Vilar et al. (2012) avaliaram como boa a opção do tratamento do lixiviado com POA, para aumentar a biodegradabilidade e a mineralização dos compostos. O lixiviado do aterro tratado foi da cidade do Porto, Portugal, e neste estudo utilizaram o Foto-Fenton em escala piloto, atingindo valores de remoção da DQO inicial de até 66%.

Na Espanha, Perdigón-Melon et al. (2010) avaliaram com sucesso a eficácia do processo Fenton para a degradação de solventes, compostos xenobióticos, fragrâncias e cosméticos.

3.5.2 Processo Foto – Fenton solar

O processo oxidativo Foto-Fenton solar é considerada a tecnologia que gera pouco ou nenhum poluente para o meio ambiente, de acordo com o Capítulo 34 da Agenda 21, resolução da Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente, que ocorreu no Rio de Janeiro em 1992 (SILVA et al., 2016).

O processo Foto-Fenton solar envolve o uso da combinação do Fenton com a radiação ultravioleta, UV, com a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+}, gerando desta forma a adição de •OH via a fotólise de H_2O_2. O aumento da concentração de H_2O_2 favorece a reação; entretanto, em excesso funciona como seqüestrador do radical hidroxila, como mostrado na Reação 9.

$$HO\bullet + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2\bullet \qquad (9)$$

O ferro funciona como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação de radicais hidroxila. Quando a concentração do íon ferro presente no meio reacional for superior à concentração de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende à coagulação química. Neste sentido é desejável que a concentração de ferro minimize a recombinação do radical •OH e a produção do lodo (NEYENS, 2003). A acidificação do processo Foto-Fenton é tida como uma etapa importante para a estabilidade do H_2O_2 e dos radicais hidroxila gerados, além da redução do consumo de reagentes quando associada a uma faixa de pH ideal. A reação é controlada na faixa de pH entre 2,0 e 4,0 (LIN et al.,1999).

Para valores de pH superiores a 6,0, ocorrerá a precipitação de íons ferro na forma de hidróxidos de ferro. Uma vez precipitados não haverá disponibilidade dos íons ferro para o sistema, diminuindo a eficiência da reação, aumentando a turbidez e diminuindo a penetração da radiação UV, além da maior decomposição do H_2O_2 (KNOW et al., 1999). Em pH abaixo de 2,5, o H_2O_2 é protonado, produzindo H_3O^{2+} e reduzindo a reatividade com o Fe^{2+}.

A literatura cita que a energia necessária para a diminuição da matéria orgânica, como por exemplo, o carbono orgânico total (COT) de lixiviados de aterros, é de 160 kw/m^3 com duração mínima de 18 minutos. A principal vantagem deste sistema é o aproveitamento, sem custo, da luz solar, como fonte de radiação UV, visando a aplicação e uso na indústria. O aproveitamento da energia solar no

tratamento de efluentes é bastante promissora no Brasil, pois a fonte energética é muito abundante (SARASA et al., 2006).

Deng e Englehart (2006) avaliaram que o tratamento dos lixiviados de aterros usando o Fenton convencional e o Foto-Fenton são indicados pela eficiência destes métodos, pois reduzem a concentração de contaminantes orgânicos e a cor dos compostos. A eficiência do processo varia entre 45% e 85% na diminuição da matéria orgânica, e quando comparados com outros POA, por exemplo, o ozônio, demonstraram ser atrativos pelo custo e pela eficiência.

Primo et al. (2008) avaliaram o tratamento do lixiviado do aterro localizado na Cantabria, região norte da Espanha. O aterro apresenta área total de 40.000 m^2 e com capacidade de recebimento de 300.000 toneladas de resíduos sólidos anualmente. Neste trabalho utilizaram como POA o Fenton tradicional e o Foto-Fenton solar. O Foto-Fenton solar associado ao peróxido de hidrogênio demonstrou ser o mais eficiente método dentre os processos oxidativos, com a remoção da DQO inicial de 4.400 mg/L em até 78% e pelo baixo custo de sua aplicação.

Cassano et al. (2011) utilizaram o processo Foto-Fenton solar na Itália integrado com o tratamento biológico para a diminuição da toxicidade, obtendo sucesso em seus resultados, através da diminuição da toxicidade dos compostos recalcitrantes.

A Tabela 5 mostra a comparação dos principais resultados obtidos após os tratamentos com os Processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

Tabela 5 – Resumo dos principais resultados dos Processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar obtidos na literatura

Efluente	Tratamento	Experimento	Resultados	Ref.
Lixiviado – Aterro Sanitário Municipal ao Norte de Portugal	Foto- Fenton solar Combinado com UV artificial	Avaliação da carga orgânica. pH 3,5; 60 mg/L de Fe^{2+}	85% na redução de DQO	Silva et al. (2016)
Lixiviado – Aterro Sanitário Municipal ao Norte de Portugal	Foto- Fenton em escala de laboratório e simulador UV natural	Avaliaram as melhores condições para UV artificial: pH 2,8; $\Delta\theta$ 40°C; 60 mg/L Fe^{2+}; 44 ω/m^2	Remoção de 73% na DQO final	Silva et al. (2015)
Indústria Têxtil Brasil	Eletro- coagulação combinado com Foto- Fenton solar e Oxidação biológica	Melhores Condições: pH 2,8; 100 mg/L Fe^{2+}	36% de remoção na DQO com eletrocoagulação e 70% após processo Foto-Fenton Solar	Manenti et al. (2014)
Vinhedo da República do Chipre	MBR combinado com Foto- Fenton Solar	Avaliaram as melhores condições para Fenton solar: 3mg/L Fe^{2+}; 250 mg/L H_2O_2; 120 min de tratamento	70% na redução de DQO	Ioannou e Kassinos, (2013)
Lixiviado – Aterro Sanitário Municipal ao Norte de Portugal	Foto- Fenton solar	Avaliaram as melhores condições: 80 mg/L Fe^{2+}; 57,4 kJ/L UV; 120 mmol H_2O_2/L;	66% na redução de DQO	Vilar et al. (2012)

A Tabela 5 permite avaliar, de maneira simples e comparativa a eficiência do Processo Foto-Fenton solar. Aplicado de forma isolada ou combinado a outros Processos Oxidativos, físico-químicos ou biológicos os resultados são promissores, tanto para os lixiviados de aterros sanitários, quanto para efluentes de diversos tipos, por exemplo a indústria têxtil.

A composição diversificada dos efluentes pode limitar a eficiência de muitos processos convencionais de tratamento. Nas indústrias têxteis, por exemplo, é comum a presença de tensoativos, enzimas, corantes, metais e outros compostos orgânicos, que podem afetar a proliferação de microrganismos e dificultar os tratamentos biológicos. Os processos Fenton e Foto-Fenton surgem como uma alternativa viável ao tratamento de diversos tipos de efluentes, e que podem ser utilizados como únicos, pré e pós-tratamento de efluentes (NOGUEIRA et al., 2007).

Bandara et al. (1997), enfatizam que não é economicamicamente viável a utilização do processo Fenton como tratamento único, pois em 30min cerca de 60% da DQO é removida e o restante da carga orgânica é dificilmente degradada, encarecendo o processo. A DQO remanescente pode ser eficientemente mineralizada por processos biológicos. Também é muito comum o uso dos processos Fenton e Foto-Fenton solar combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e posteriormente são aplicados os processos Fenton e Foto-Fenton solar para remoção de cor, COT e odor.

Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo.

Segundo Bidga (1995), a potencialidade do processo Fenton para o tratamento de efluentes foi enfatizada devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos, além da disponibilidade do elemento ferro na crosta terrestre.

Desde então, um grande número de trabalhos tem demostrado a aplicabilidade do sistema H_2O_2 e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos.

3.5.3 Modelos Cinéticos – Processos Fenton-escuro e Foto-Fenton Solar

Segundo Sacamoto, 2014, o processo Foto-Fenton é o processo oxidativo avançado mais indicado na degradação de fármacos, por apresentar uma cinética de degradação mais eficiente e uniforme, e utilizou o modelo de psedo-primeira ordem nestas reações.

Moravia et al. (2011) utilizaram coeficientes experimentais dos modelos de primeira ordem, no tratamento dos lixiviados no aterro sanitário de Belo Horizonte, Minas Gerais, por processo Fenton, obtendo-se resultados satisfatórios quanto à cinética das reações; juntamente com o modelo de pseudosegunda ordem para a capacidade adsortiva gerada no lodo do processo Fenton.

Segundo Silva et al. (2011), o processo Fenton é recomendado para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil, relatando uma redução rápida da concentração inicial e posteriormente estabilização ao longo do tempo. O modelo aplicado foi o de pseudoprimeira ordem, para os estudos cinéticos.

Os valores das constantes de velocidades e seus respectivos coeficientes de correlação, são referentes ao modelo de primeira ordem, que é um dos mais utilizados, e são representados pelas Equações 10 – 13.

$$V = K[A] \qquad (10)$$

Onde,

K = declividade da reta

A = produtos

$$velocidade = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad (11)$$

$$velocidade = K[A] \qquad (12)$$

$$In[A] = In[A]_0 - Kt \qquad (13)$$

(Equação da reta)

3.6. Avaliação da Toxicidade

Toxicidade é a capacidade de uma substância química ou mistura de substâncias causar efeitos deletérios ou fatais aos organismos vivos. A toxicidade de uma substância está relacionada com a concentração, a via de exposição, o tempo de exposição e o comportamento desta no organismo. Em misturas de substâncias, como é o caso de efluentes, a toxicidade também irá depender das interações entre as substâncias químicas, que podem ser antagônicas, sinérgicas ou aditivas (ZAGATTO & BERTOLETTI 2006).

A toxicidade de uma substância química ou de uma mistura de substâncias pode ser detectada por testes de toxicidade (bioensaios). Estes consistem em expor organismos-teste representativos do ambiente a várias concentrações de uma ou mais substâncias durante determinado período de tempo para determinação de seu potencial tóxico, sendo os efeitos detectados através de respostas nos organismos (CETESB, 1990).

Os testes de toxicidade podem ser realizados com organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos, como por exemplo, o peixe *Danio rerio*, o microcrustáceo *Daphnia similis*, o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* e a bactéria marinha *Aliivibrio fischeri* (ZAGATTO & BERTOLETTI 2006).

Os testes de toxicidade aguda correspondem a uma resposta rápida dos organismos dulcícolas a um determinado estímulo. A letalidade é um dos indicadores na avaliação destas respostas. Nos organismos é provocada, por exemplo, por um composto, ou um efluente. O parâmetro CL50 corresponde à concentração que causa a letalidade em 50% de toda a população testada. O parâmetro CE50, corresponde à concentração que causa efeito em 50% dos indivíduos testados. Diferentemente da toxicidade aguda, a toxicidade crônica corresponde a uma resposta em um teste prolongado, que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo (GHERARDI-GOLDSTEIN et al., 1990).

Os testes de toxicidade são geralmente representados por CE50. O CE50 serve para indicar o grau de toxicidade, isto é, quanto maior a CE50, menos tóxica é a substância analisada.

É recomendável a avaliação do efeito agudo e crônico com mais de uma espécie representativa para a ocupação dos diferentes níveis tróficos, aumentando assim a estimativa do impacto desse efluente no corpo hídrico (SILVA, 2002).

3.6.1 Avaliação de Toxicidade utilizando *Aliivibrio fischeri*

3.6.1.1 Bactérias – Aspectos Gerais

A forma das bactérias é uma característica genética e geralmente as bactérias são monomórficas, isto é, mantêm uma única forma. Entretanto, algumas condições ambientais e de cultivo podem fazer com que os organismos apresentem formas ou arranjos diferentes. A membrana citoplasmática bacteriana, também chamada membrana plasmática, é uma estrutura de aproximadamente 8nm de espessura. Esta estrutura forma uma barreira responsável pela separação do meio interno e externo, sendo vital para a célula. Como a maioria das membranas biológicas, a membrana das bactérias é composta de proteínas (60%) imersas em uma bicamada lipídeos (40%), sendo os fosfolipídios os mais importantes. As proporções dos componentes são variáveis, dependendo da espécie bacteriana e das condições de cultivo (TRABULSI, 2010).

Os ácidos graxos dos lipídios são responsáveis pela condição hidrofóbica da porção interna da membrana, enquanto a parte hidrofílica deles fica exposta ao meio externo aquoso além das interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio. Cátions como Mg^{++} e Ca^{++} são responsáveis pela manutenção da integridade da membrana. A membrana dos procariotos difere quimicamente da membrana das células eucarióticas, principalmente pela ausência de esteróis. A membrana plasmática atua como uma barreira altamente seletiva, impedindo a passagem livre de moléculas e íons, possibilitando, assim, a concentração de metabólicos específicos dentro da célula. Características ecológicas também são importantes uma vez que afetam a relação do microrganismo com o seu hábitat (TRABULSI, 2010).

Tradicionalmente uma espécie bacteriana compreende um grupo de bactérias que compartilham um conjunto de características fenotípicas e uma história evolutiva comum e, portanto, muito mais relacionadas entre si do que com outras espécies (TRABULSI, 2010).

Devido às diminutas dimensões dos compostos solúveis, os mesmos podem penetrar na célula bacteriana através da membrana celular. Dentro da célula, a matéria orgânica solúvel é metabolizada com o auxílio das enzimas intracelulares. Já os compostos orgânicos de maiores dimensões e mais complexos (matéria orgânica particulada ou em suspensão) devem sofrer uma modificação fora das células, de forma que sejam transformados em uma forma assimilável pelas bactérias. Esta modificação se dá através das enzimas extracelulares em reações de hidrólise. Na hidrólise não se considera a utilização de energia, não havendo portanto a utilização de aceptores de elétrons. O produto final da hidrólise passa a se apresentar na forma facilmente biodegradável, penetrando através da membrana celular para dentro da célula, onde é consumido de forma similar à matéria solúvel (VON SPERLING, 2001).

Os requisitos ambientais das bactérias variam com a espécie. De maneira geral, a taxa ótima de crescimento das bactérias ocorre dentro de faixas de temperatura e pH relativamente limitadas, embora a sua sobrevivência possa ocorrer dentro de faixas bem mais amplas (VON SPERLING, 1997).

3.6.1.2 *Aliivibrio fischeri* – Principais características

Aliivibrio fischeri é uma enterobactéria, Gram negativo, pertencente à família Vibrionaceae, uma grande família consistindo em muitas espécies, que são caracterizadas pela cooperação e interação com tecidos de outros animais (CETESB, 1990).

A bioluminescência produzida pela bactéria marinha *Aliivibrio fischeri* é a base para vários bioensaios de toxicidade sendo utilizada para avaliar desde a toxicidade de água contaminada, sedimentos de solo e água pluvial, entre outros (WONG et al., 2002). A cepa da bactéria marinha *Aliivibrio fischeri* é comercializada para as indústrias e laboratórios na forma liofilizada, entretanto a reprodução em laboratório deste organismo é rentável e viável, se mantida congelada em baixíssimas temperaturas, pois desta forma se garante a integridade da parede celular.

Neste ensaio a toxicidade é avaliada medindo até que ponto a substância testada causa inibição sobre a emissão de luz nas cepas destas bactérias (JENNINGS, 2001).

Os ensaios de toxicidade com *Aliivibrio fischeri* consistem na inibição da luminescência emitida por estas bactérias quando em contato com o analito. O princípio da emissão de luz destes organismos se deve ao fato da oxidação da riboflavina 5-fosfato ($FMNH_2$), e um aldeído de cadeia longa, em contato com o oxigênio (INOUYE, 1994). A reação ocorre pela ação da enzima luciferase, a mesma enzima encontrada em vaga-lumes (Reação 14).

$$FMNH_2 + RCHO + O_2 \xrightarrow{\textit{Luciferase}} FMN + H_2O + RCOOH + Luz \qquad (14)$$

A luz é emitida quando a flavina é excitada e no retorno do seu elétron ao estado inicial gera fluorescência fria. O oxigênio na reação acima é reduzido em água e incorporado em ácido carboxílico. O aldeído é regenerado a partir do ácido carboxílico via redução do NADPH, e o $FMNH_2$ é regenerado pela redução do FMN por NADH. Qualquer inibição nestes processos mencionados, causados por poluentes, alteram a emissão de luz por estas cepas (KARATINI e HASTING, 1993).

A Figura 4 mostra o esquema da emissão de luz em *A. fischeri*, através de genes reguladores.

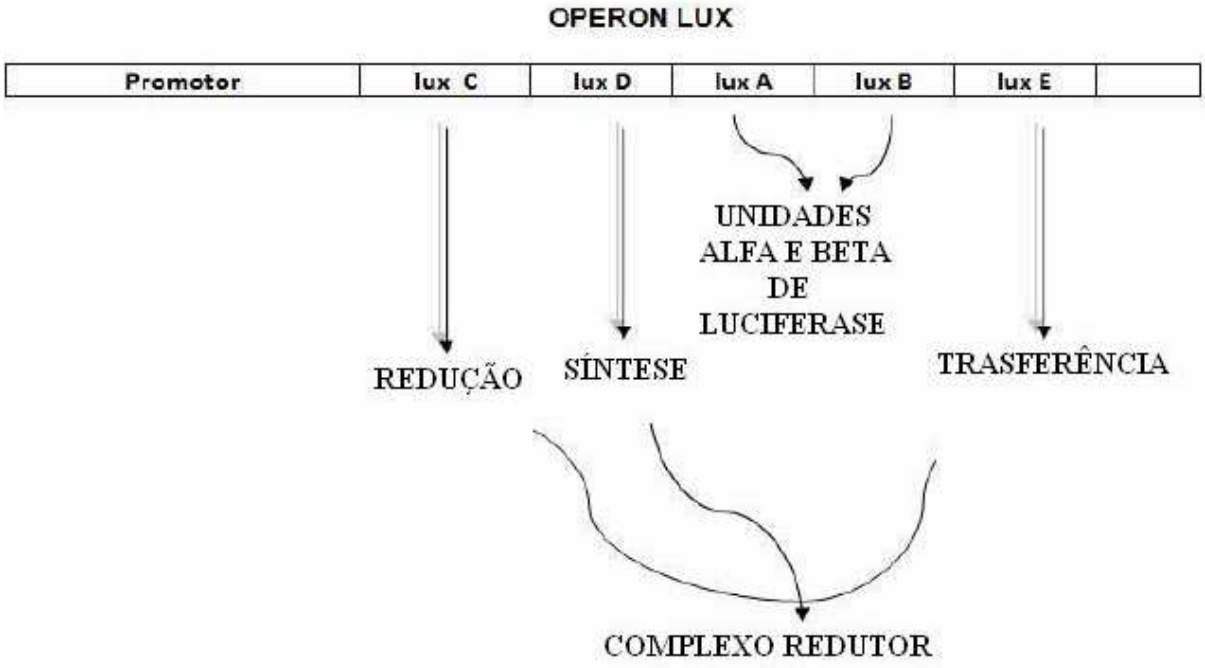


Figura 4 – Esquema de funcionamento de emissão de luz em *A. fischeri*
Fonte: Sáenz et al. (2010)

A emissão de luz depende da transcrição do gene Operon Lux. Existem dois genes reguladores, LUX L e LUX R. O gene LUX R codifica uma proteína reguladora, que ativa o gene LUX L, que em seguida conduz a ativação do Gene LUX C, que é reduzido em reações com os genes contidos no Operon; e que levam a emissão de luz pela *A. fischeri* (SÀENZ et al., 2010).

No Brasil, o ensaio de inibição de bioluminescência com *Aliivibrio fischeri* é realizado de acordo com a norma da ABNT NBR 15411, com um tempo de incubação de 30 minutos, sendo um bioensaio unificado e mundialmente utilizado para determinar a toxicidade de substâncias puras, efluentes e outras matrizes. Este ensaio não é somente descrito como rápido, sensível e fácil de executar, mas também como sendo um bioensaio de custo relativamente baixo, podendo ser recomendado como um valioso método de teste em controle de poluição de água.

Lappalainen (2000) cita que a metodologia de inibição da luminescência com a bactéria marinha *Aliivibrio fischeri* é comumente utilizado para estimar a toxicidade de variados compostos químicos e efluentes pela mensuração da redução da luz produzida pelas bactérias em interação com o composto.

Backhaus et al. (1997) citaram ainda que a bioluminescência é um fenômeno muito complexo regulado na bactéria *Aliivibrio fischeri*. Existem vários circuitos de regulação da quantidade de luz emitida sendo que três principais fatores são conhecidos: toda luminescência é dependente do status de energia da célula com as reações da luciferase, dependentes de ATP e $FMNH_2$; a bioluminescência, como é um processo catalítico enzimático, é dependente do processo biossintético; e em terceiro lugar, a bioluminescência é regulada pela concentração externa de uma pequena molécula orgânica, o auto-indutor.

Pervez et al. (2006) citam que testes de toxicidade usando a bactéria marinha *Aliivibrio fisheri* são rápidos, simples, sensíveis e com metodologia indicada para a ecotoxicologia aplicada na indústria. Scheerer et al. (2006) relatam que a utilização da bactéria bioluminescente marinha *Aliivibrio fischeri* vem sendo utilizada como bioindicador desde 1960, e que a reprodução da cepa desta bactéria é viável em laboratório, através de meios controlados, mantendo desta forma a eficácia dos testes e diminuindo os custos operacionais na indústria.

Moro et al. (2016) aplicaram no estudo com o lixiviado do aterro da cidade de Foggia no sul da Itália o organismo–teste *A. fischeri*, após o tratamento por eletro-

oxidação. Neste trabalho os resultados da CE 50% passaram de 18% para 43% demostrando a redução da toxicidade.

Na Polônia, Melnyk et al. (2014) investigaram o lixiviado do aterro da cidade de Gdansk e sugeriram a avaliação da toxicidade com *A. fischeri* aplicada juntamente com outros bioensaios e outros organismos, que neste trabalho foi utilizado um crustáceo como bioindicador. Para os autores é importante a aplicação de testes ecotoxicológicos, pois os organismos podem determinar o potencial impacto dos poluentes dos lixiviados quando em contato com a biota. As análises físico-químicas identificadas neste estudo foram COT, metais, pH, condutividade e a determinação dos compostos aromáticos. O resultado da CE 50% para *A. fischeri* neste estudo foi de 27,8%.

Gotvajn et al. (2011) estudaram o lixiviado do aterro da Eslovênia e utilizaram o Processo oxidativo Fenton, demostrando extrema eficiência na remoção de compostos orgânicos e recalcitrantes dos lixiviados. Após aplicação do Processo Fenton foram utilizados testes com a bactéria marinha *A. fischeri*. A CE 50% passou de 36% para 58%, acompanhada 80% de remoção da DQO.

3.6.2 Avaliação de Toxicidade, teste crônico de curta duração, utilizando o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* como organismo-teste

Lytechinus variegatus (LAMARCK, 1816) pertence a família Toxopneustidae, possuindo espinhos de cor variada (roxo, verde, púrpura), habitando principalmente substratos arenosos e lodosos, sendo também encontrado sobre rochas. Sua alimentação constitui-se sobretudo de algas. Freqüentemente recobre-se de detritos diversos, tais como restos vegetais, pequenas conchas e seixos. No Estado do Rio de Janeiro são encontrados de forma abundante, sendo de fácil coleta, manutenção em cativeiro e de reprodução contínua durante todo o ano (GONDIM et al., 2008).

Gametas e embriões de ouriço-do-mar são utilizados há décadas, devido a notada sensibilidade, o amplo conhecimento embriológico, a fácil obtenção e manuseio da espécie e o sincronismo de seu desenvolvimento. Testes com gametas são rápidos; inicialmente o teste é preparado em 40 minutos, com acompanhamento de 24h, até a completa formação do gameta. O teste apresenta alta sensibilidade, fácil realização, baixo custo e sem a necessidade de equipamentos sofisticados,

tornando-se uma excelente ferramenta para ensaios de toxicidade (Nascimento et al., 2002).

. Segundo Knie et al. 2004, a ação de poluentes que continuem por longo tempo no ciclo vital do organismo, ou em sua totalidade, e que possam causar alterações morfológicas nos indivíduos, são considerados crônicos. Os testes de toxicidade, com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* avaliam a formação das larvas equinopluteus, sendo observado através dos testes as alterações morfológicas em seus indivíduos, e neste contexto é considerado um teste de toxicidade crônico.

Na literatura não existem relatos de trabalhos de toxicidade com *L. variegatus* aplicados como bioindicadores, após tratamentos de lixiviados com processos Fenton e Foto-Fenton solar. Bottger et al. (2009) indica o uso de ouriços-do-mar em testes de toxicidade em amostras provenientes de poluentes fosfatados utilizados na agricultura. Nobre et al. (2011) testaram, através do desenvolvimento embriolarval de *L. variegatus,* plásticos derivados de propileno como o polietileno e poliestireno e xenobióticos associados, devido a crescente ocorrência desse material em ambientes marinhos. Tomando-se como base a aplicação e uso deste organismo marinho, em testes ecotoxicológicos associados a compostos químicos, utilizou-se neste estudo esta espécie de ouriço-do-mar para os testes de toxicidade crônica.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais, que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 Lixiviados Utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os lixiviados dos aterros, apresentados a seguir:

- Aterro Metropolitano de Gramacho;
- Aterro Controlado de Gericinó;
- Aterro Sanitário de Seropédica.

As coletas no Aterro Metropolitano de Gramacho foram realizadas entre os meses de agosto de 2012 a dezembro de 2014, perfazendo um total de 8 amostragens. Para a realização dos ensaios com lixiviados do Aterro Metropolitano de Gramacho as amostras foram coletadas na lagoa de equalização, ponto de captação da estação de tratamento e, em seguida, transportadas até o Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes da UFRJ. No laboratório as amostras foram armazenadas e mantidas em bombonas de 25L hermeticamente fechadas.

As amostras de lixiviados do Aterro Controlado de Gericinó foram cedidas periodicamente pela Companhia Municipal de Limpeza Urbana, entre os meses de agosto de 2011 a dezembro de 2015, perfazendo um total de 12 amostragens, que foram armazenadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes da UFRJ em bombonas de 25L.

Tanto o Aterro Metropolitano de Gramacho, quanto o Aterro Controlado de Gericinó, são considerados antigos, pois possuem mais de 25 anos de operação. Entretanto, o Aterro de Gramacho encontra-se desativado desde junho de 2012 e o de Gericinó, em operação apenas para o recebimento de entulhos resultantes de demolições ou rejeitos de obras da construção civil.

As amostras de lixiviados do Aterro CTR Seropédica foram cedidas periodicamente pela empresa CICLUS Ambiental, e em seguida armazenadas em bombonas, no Laboratório de Tratamento de Águas e Reluz de Efluentes Industriais da UFRJ. Foram utilizadas neste experimento as amostras recebidas entre 2013 e 2014.

Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração (15 ^{0}C) até o momento do processamento e análise.

A seguir, serão apresentadas, as etapas deste trabalho.

4.2 Procedimento Experimental

Os testes experimentais foram realizados com lixiviados coletados nos três aterros, divididos em cinco fases, a seguir:

- **Fase 1** – Ensaios de degradação com o Processo Fenton – escuro;
- **Fase 2** – Ensaios de degradação com o Processo Foto-Fenton solar;
- **Fase 3** – Ensaios de Toxicidade;
- **Fase 4** – Determinação de Metais;
- **Fase 5** – Ensaios de Biodegradabilidade.

4.2.1 Processo Fenton – escuro

A reação de Fenton é influenciada principalmente por três fatores: pH, concentração do peróxido de hidrogênio e concentração de íons Fe^{+2}. Neste trabalho foi avaliada inicialmente a influência desses fatores, de forma a se obter as melhores condições para o pré-tratamento dos lixiviados. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os experimentos do processo Fenton-escuro foram realizados em escala de bancada. Foram tratados 500 mL de amostra de lixiviado. A reação se iniciou com a adição de sulfato ferroso e H_2O_2, em concentrações pré-estabelecidas, seguido de ajuste de pH com adição de H_2SO_4 (1 mol/L). As condições experimentais avaliadas foram: razões mássicas Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:2, 1:5 e 1:10 e pH 3 e 5. Após 60 minutos, a reação foi interrompida com o ajuste de pH para 7,5 com adição de NaOH (50 %),

ocorrendo assim a precipitação dos íons férricos (Figura 5). Os ensaios foram realizados com solução aquosa de sulfato ferroso heptahidratado P.A (Merck) e peróxido de hidrogênio 50 % v/v (Peróxidos do Brasil). A concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na DQO inicial das amostras, atendendo uma relação 1:1.

A concentração de sulfato ferroso foi determinada de acordo com a dosagem de peróxido de hidrogênio, de forma a atender as razões estudadas.

Figura 5 – Experimento com lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó, do processo oxidativo Fenton-escuro. Precipitação dos íons férricos com adição de NaOH
Fonte: Acervo do Autor

4.2.2 Processo Foto-Fenton solar

O processo Foto-Fenton solar, assim como o Processo Fenton-escuro, sofre influência da concentração de Peróxido de Hidrogênio, de Ferro e do pH. Para cada tipo de efluente é necessária a investigação adequada destas variáveis. Neste experimento foram estabelecidas três relações entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos: 1:2, 1:5 e 1:10, variando de acordo com a DQO inicial do lixiviado, as concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro.

Os experimentos do processo Foto-Fenton solar foram realizados em uma unidade piloto acoplada a um reator solar de lamina descendente, instalada na Universidade Federal do Rio de Janeiro (Figuras 6 e 7). Segundo Freire (2012), o reator solar apresenta características vantajosas: simples construção, radiação direta e difusa, baixo investimento e alta eficiência.

A composição da unidade piloto (Figura 6) consiste em uma placa de polietileno com 1,37 m de comprimento por 0,82 m de largura e espessura de 0,01 m. As tubulações são de meia polegada com 52 pontos de distribuição, calha receptora, bomba centrífuga modelo SHP – 35,05 V (0,37 kW), três tanques de tratamento: TQI (tanque alimentação, 20L de capacidade), TQII (tanque de mistura com agitação mecânica, 20L), TQIII (tanque de armazenamento do efluente tratado, 50 litros de capacidade).

Os testes do processo Foto-Fenton solar foram realizados em triplicata. Inicialmente a amostra foi adicionada ao TQI e com o auxílio de uma bomba centrífuga direcionada ao TQII, onde eram adicionados os reagentes. A solução de H_2O_2 foi adicionada via bombeamento externo com vazão pré-determinada de 200L/h; e com tempo de duração de 60 minutos. O pH foi monitorado a cada minuto por medidor portátil Tecnopon, Modelo: MPA – 210P. Após a passagem pela placa de polietileno (Figura 7) e contato com o sol, a amostra era recirculada para o TQII. Para a formação do filme sobre a superfície de contato do reator foi adaptada uma placa de vidro, com espessura de 0,5 cm, e fixada silicone. Através disso, ocorreu a formação de um filme fino sobre uma área de 0,98 m^2 e vazão constante de 200 L/h. No tanque reservatório TQII havia um termômetro para a medida da temperatura do efluente durante experimento. Na saída do tanque TQ-03, havia um hidrômetro para verificação da vazão de saída e uma válvula solenóide elétrica que era acionada quando o volume do efluente tratado atingia o nível máximo deste tanque. Ao final do tempo pré-estabelecido, coletava-se o lixiviado tratado no tanque TQIII. O volume tratado foi de 50L, com tempo de residência de 20L h^{-1} m^{-1}. A irradiação solar foi medida por um radiômetro KIMO, modelo SL100 durante toda a reação. Os ensaios foram realizados entre o horário de 11h e 30 min e 14h. A irradiância medida pelo radiômetro durante os ensaios apresentou valores entre 643 e 681w/m^2. O volume estimado por perda de evaporação correspondeu a 2,1% do volume total, ao final de 60 minutos de operação. As alíquotas do efluente tratado foram coletadas a cada 5 minutos durante a reação, não ultrapassando os 60 minutos de operação.

Figura 6 – Unidade Piloto Solar
Fonte: Acervo do Autor
Legenda:
TQI – Tanque Alimentador (20L);
TQII – Tanque de Mistura (50L);
TQIII – Tanque de armazenamento do efluente tratado (50L).

Figura 7 - Unidade Piloto: Reator tipo descendente
Fonte: Acervo do Autor

4.3 Parâmetros Cinéticos

A metodologia utilizada na determinação dos cálculos dos parâmetros cinéticos seguiram os procedimentos de Zhang et al. (2006), que utilizaram o ajuste de Primeira Ordem, nas reações do processo Fenton.

O ajuste de Primeira Ordem foi utilizado nos experimentos dos processos Fenton e Foto-Fenton solar, e utilizados neste trabalho nas reações de DQO x Tempo.

O cálculo da degradação cinética foi expresso por ajuste de Primeira Ordem, representados pelas Equações 10 – 13.

4.4 Metodologia Analítica

As metodologias usadas na determinação dos parâmetros físico-químicos seguiram os procedimentos indicados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), de acordo com métodos e equipamentos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Metodologias Analíticas Adotadas

Análise	Método	Equipamento
pH	4500 – B (APHA, 2005)	Medidor de pH portátil Tecnopon - modelo: MPA – 210P
Absorvância UV (240nm)	5910 – B (APHA, 2005)	Shimadzu UVmini 1240
DQO	5220 – D (APHA,2005)	Espectrofotômetro Hach DR2800 Reator digital de DQO marca Hach – modelo DRB20025
DBO_5	5210 – B (APHA, 2005)	Estufa Tecnal Modelo: TE-371 Oxímetro portátil WTW Modelo: 3205
COT	5310 – C (APHA, 2005)	TOC Analyzer- Hipertoc 1000
Turbidez	2130 – B (APHA, 2005)	Turbidímetro AP2000 Policontrol
Metais	Descrito no item 4.3.1	Espectrômetro de massas Perkin Elmer Aanalyt 300

4.4.1 Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual interfere na determinação da DQO, assim, é necessário quantificar o peróxido de hidrogênio residual e subtrair a contribuição de DQO relativa ao peróxido ao valor final de DQO. O peróxido de hidrogênio residual foi determinado de acordo com o procedimento baseado na reação entre o peróxido de hidrogênio e o íon metavanadato (VO^{3-}) (OLIVEIRA et al., 2001). A reação leva à formação de íon peroxovanadato (VO^{3+}), que tem sua leitura em 446 nm. Para a análise foram adicionados 4,0 mL de amostra, 1,6 mL de metavanadato de amônio e, em seguida, avolumado com água deionizada para 10,0 mL. A absorbância foi medida em espectrofotômetro Shimadzu UV mini 1240.

4.4.2 Determinação de Metais

Foi utilizado o espectrofotômetro de Absorção Atômica – *Perkin Elmer Analyst* modelo AA 300, laboratório Bayer/Haztec, de acordo com o Manual de Meio Ambiente da FEEMA (1999).

O procedimento analítico para determinação dos metais iniciou-se medindo, em proveta, 25 mL da amostra e transferindo o conteúdo para o frasco de teflon do micro-ondas da Provecto Analítica, modelo DGT 100 Plus. Foi adicionado 1 mL de ácido nítrico P.A. e 0,5 mL ácido perclórico P.A. Foi realizada a digestão da amostra em forno micro-ondas, de acordo com o tempo e potências apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Potências determinadas para os tempos de digestão

Tempo (min)	Potência (W)
1	250
2	0
3	250
4	400
5	650
5	0 (ventilação)

Fonte: Manual de Meio Ambiente da FEEMA, 1999.

Após completar todas as etapas, foi retirado o rotor do forno e colocado no recipiente de resfriamento por cerca de 20 minutos. A amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com água ultra-pura (Milli-Q).

Os padrões foram fornecidos em ampolas de plástico, contendo cerca de 1,0g do metal. Após a diluição para um litro, obtém-se a concentração de 1000 mg/L. O conteúdo da ampola foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000mL. O volume do balão volumétrico completado com água ultra-pura (Milli-Q) e homogeneizado. A solução foi estocada em frasco âmbar de 1000mL.

As leituras das respectivas absorbâncias (padrão e amostra) foram realizadas no espectrofotômetro de Absorção Atômica, *Perkin Elmer Analyst* modelo AA 300.

Cálculos:

Cálculo da alíquota para diluição do padrão original para padrão de uso direto, representado pela Equação 15.

$$V_I = \frac{C_{PL} \cdot V_F}{C_{PO}} \qquad (15)$$

Onde:

C_{PO} = Concentração do padrão original, mg/L.

V_I = Volume a ser pipetado do padrão original, mL.

C_{PL} = Concentração do padrão de uso direto, mg/L.

V_F = Volume final do padrão diluído (volume do balão volumétrico), mL.

Cálculo da concentração do metal na amostra, representado pela Equação 16.

$$\frac{mg}{L} metal = \frac{C_{PL}.Abs\ amostra.V_B.D}{Abs\ padrão\ .V_A} \quad (16)$$

Onde:

C_{PL} = Concentração do padrão para uso direto.

V_B = Volume do balão que contém a amostra (50 mL).

D = Fator de diluição da amostra.

V_A = Volume de amostra utilizado na digestão (25 mL).

Então:

$$\frac{mg}{L} metal = \frac{Abs\ amostra\ .C_{PL}\ .2\ .D}{Abs\ padrão} \quad (17)$$

Obs.: Para amostras que eventualmente tenham sido analisadas diretamente, ou seja, sem a diluição da, considerar-se-á o fator de “diluição” D igual a 0,5.

4.4.3 Ensaios de Biodegradabilidade Aeróbia

Os ensaios de Biodegradabilidade Aeróbia foram realizados seguindo a metodologia da OECD, Zahn-Wellens (OECD, 1992).

Inicialmente foi preparado um inóculo a partir do lodo ativado da Estação de Tratamento de Despejos Industriais da Bayer (ETDI). O lodo da ETDI recebe como afluente o descarte das fábricas do complexo industrial da Bayer. O consórcio de microrganismos está adaptado à degradação destes tipos de resíduos, que têm complexidade como o lixiviado de aterros sanitários. A maior similaridade deste tipo de lodo ativado, oriundo de efluentes industriais favoreceu uma vantagem seletiva para a escolha e utilização deste inóculo, nos testes de biodegradabilidade deste trabalho.

Após a coleta o lodo foi lavado com água destilada, e em seguida, colocado em repouso para decantação. Após a decantação foi retirado o sobrenadante e centrifugado o decantado.

As amostras do teste foram filtradas em membranas de 0,45 µm e estocadas em frascos de plástico sob refrigeração de 2-4 ^{o}C, por 48h. Foram preparadas quatro soluções (a, b, c e d) para compor a solução nutritiva, que é introduzida junto ao efluente e ao lodo ativado nos reatores.

Preparo das soluções:

(a) Hidrogenofosfato de potássio – 8,5g
Fosfato de potássio dibásico – 21,75g
Fosfato de sódio dibásico dihidratado – 33,4g
Cloreto de amônio – 0,5g

Dissolver em água e completar o volume para 1L

(b) Cloreto de cálcio anidro – 27,5g

Dissolver em água e completar o volume para 1L

(c) Sulfato de magnésio heptahidratado – 22,5g

Dissolver em água e completar o volume para 1L

(d) Cloreto de ferro (III) hexahidratado – 0,25g

Dissolver em água e completar o volume para 1L

Para a preparação do meio nutritivo de cultivo foi adicionado 10 mL da solução (a) e 1 mL das soluções (b), (c) e (d) a 800 mL de água destilada e deionizada. Completar o volume para 1L.

Para a preparação dos reatores foram introduzidos em cada reator 500 mL de meio natural e uma quantidade apropriada de efluente e lodo ativado até que fossem atingidos valores entre 100 a 1000 mg/L de DQO e 0,2-1,0g de STV (sólidos totais voláteis) por litro. O volume adicionado de lixiviado é variável, pois cada lixiviado possui uma concentração de DQO. Neste trabalho foi utilizada uma concentração de DQO igual a 1000 mg/L. Foi preparado um reator controle (branco), pH 7,2, contendo apenas lodo ativado, nas mesmas condições dos testes com efluente.

Os ensaios ocorreram em um período de 28 dias e em reatores protegidos da luz, envolvidos em papel alumínio e em ambiente com temperatura controlada, 20-

25 ^{0}C (Figura 08). Utilizou-se aeradores e difusores de bolhas, e o pH foi verificado em intervalos regulares, nos dias de coletas das amostras, mantendo-se com valores entre 6,5 e 8. Para o ajuste de pH foi utilizado solução de NaOH (40g/L) e H_2SO_4 (50g/L).

A Figura 08 mostra a disposição dos reatores para o teste de biodegradabilidade.

Figura 8 - Ensaio de biodegradabilidade
Fonte: Acervo do Autor

A primeira amostra do teste, para a realização da DQO, foi analisada 3,5 h após a adição do efluente a ser testado. Esta amostra proporciona a avaliação de qualquer adsorção ocasionada pelo lodo ativado. Após a primeira amostra, sucessivas análises da DQO foram realizadas, com intervalos regulares que variaram entre 3 e 4 dias; entretanto, nos dois últimos dias do teste, 27^0 e 28^0 dias, ocorreram obrigatoriamente as coletas das amostras e a análise da DQO.

Cálculos:

• Para se calcular a degradação em um determinado tempo t, foi utilizada a Equação 18.

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}}\right] X\ 100 \qquad (18)$$

em que :

D_t = degradação percentual no tempo t ;

C_A = concentração em mg/L de DQO do teste com efluente após 3,5 h de incubação;
C_t = concentração em mg/L de DQO do teste com efluente no tempo t;
C_{BA} = concentração em mg/L de DQO do branco após 3,5 h de incubação;
C_B = concentração em mg/L de DQO do branco no tempo t.

4.4.4 Ensaio de Toxicidade Aguda com bactérias bioluminescentes *Aliivibrio fischeri*

Os procedimentos para a realização dos ensaios de toxicidade com *Aliivibrio fischeri* foram realizados segundo a Norma NBR 15411 (ABNT, 2012).

As análises realizadas neste trabalho utilizaram a cepa liofilizada comercializada pela empresa Ambriex, ou as cepas viáveis produzidas por reprodução em laboratório de microbiologia da Haztec/Bayer (Figura 9), a partir da cepa liofilizada comercial. Após a reprodução as cepas são congeladas e mantidas em temperaturas inferiores a - 70^0 C. A eficácia do teste deve ser garantida no início do ensaio, com a correta neutralização do pH das amostras, correção de cor quando necessário, ajuste salino, além da determinação do oxigênio dissolvido e a aeração da amostra, caso as concentrações de O_2 sejam menores que 0,5 mg/L.

Figura 9 - Cepas de *Aliivibrio fischeri* congeladas
Fonte: Acervo do Autor

O procedimento para a realização do ensaio inicia-se com o descongelamento da cepa liofilizada ou congelada, mantendo-a em temperatura ambiente por 10 minutos. Após o descongelamento a cepa passa por ressuspensão em NaCl 2% e deve ser mantida por 15 minutos na câmara de germinação. Após esse período o erlenmeyer contendo a cepa ressuspensa deve ser homogeneizado e uma alíquota

de 500 µL deve ser distribuída nas cubetas de boro silicato do Microtox M500 da Microbics, equipamento que mede a luminescência deste organismo. Após 15 minutos, em temperatura constante de 15° C, mantida pelo equipamento, deve ser realizada a leitura inicial dos frascos e plotados os resultados na planilha de teste. Após a leitura inicial a amostra é colocada em triplicata e distribuída nas cubetas de forma que haja sempre a diluição serial de 50% de um frasco para outro.

Um cronômetro calibrado foi utilizado para o teste. Após outros 15 minutos inicia-se a leitura final, e o decréscimo ou o aumento da luminosidade é calculado na planilha de teste ou no próprio software do aparelho. Os resultados são expressos em coeficiente de efeito a 50% (CE 50), valor de coeficiente utilizado em testes de toxicidade de efluentes industriais. Valores do CE 50 acima de 50% (> 50%) são considerados de baixa toxicidade, e abaixo de 50% são considerados tóxicos (TRIBEL, 2002). Os valores de corte, CE 50, a 50% foram utilizados apenas nos ensaios preliminares com *A. fischeri*.

4.3.4.1 Bioluminescência – Sistema Microtox ®

O Microtox ® é um equipamento que capta a emissão de luz emitida por bactérias bioluminescentes, *Aliivibrio fischeri*, através de um tubo fotomultiplicador. Neste trabalho foi utilizado o Microtox Modelo M500 da Microbics (Figura 10) e o Modelo 2055 da Beckman USA (Figura 10), de acordo com a disponibilidade do laboratório Bayer/Haztec.

Figura 10 - Microtox ® M500
Fonte: Acervo do Autor

Figura 11 - Microtox ® Beckman USA
Fonte: Acervo do Autor

O princípio da fotomultiplicadora presente no Microtox, consiste em um tubo fotomultiplicador, que é formado por um tubo de vidro ou de quartzo sob vácuo. No tubo existe um conjunto de placas metálicas interligadas, a radiação incidindo sobre estas placas metálicas induz a uma corrente elétrica, de acordo com o efeito fotoelétrico. Em seguida, em função do fato destas placas estarem interligadas, e uma DDP gerada entre estas, a fotocorrente é amplificada por circuito eletrônico que

gera um sinal muito baixo de corrente elétrica, que pode ser detectado e registrado. O sinal de corrente será transformado em um sinal de absorbância, que está de acordo com a emissão de luz fria enviada pelo microrganismo.

Cálculos:

• Cálculo da porcentagem da inibição, representado pela Equação 19.

$$\frac{IA0 \,.\left(\frac{IC15}{IC0}\right) - IA15 \,.100}{IA0 \,.\left(\frac{IC15}{IC0}\right)} = \%INB \qquad (19)$$

IA0 – Solução estoque sem amostra

IA15 – Intensidade luminosa presente na amostra

% INB – Inibição da Emissão de luz na concentração/diluição

Os resultados de toxicidade podem ser expressos em CE 50%, coeficiente de efeito a 50% ou CE 90%, coeficiente de efeito a 90%. Para os resultados obtidos neste trabalho, nos ensaios de toxicidade, os valores foram expressos em CE 50%.

Tomando-se por base a CE50%, valores com coeficiente >50% foram avaliados eficientes para a redução da toxicidade, e seguiram o procedimento TRLAB – MA02 (2002) da Tribel/Bayer.

4.4.5 Ensaios de Toxicidade crônica com embriões de ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus*

Os procedimentos para a realização dos ensaios de toxicidade com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* foram realizados segundo a Norma NBR 15350 (ABNT, 2006).

Os testes foram realizados no laboratório de Biologia Marinha da UCB, Universidade Castelo Branco. Os exemplares foram coletados (n=42) através de mergulho em apnéia, utilizando equipamento básico de mergulho: nadadeiras, máscaras, cinto e luvas. O local de coleta ocorreu próximo ao costão rochoso da Praia da Viola, na Ilha de Itacuruçá, Itacuruçá, Rio de Janeiro.

A coleta dos exemplares variou entre 4m e 9 metros de profundidade. Após a coleta os indivíduos foram colocados em caixas de isopor, envoltos em macroalgas retiradas do mesmo local e levados imediatamente, em frascos hermeticamente fechados, até o laboratório de Biologia Marinha no Centro de Pesquisas Biológicas da Universidade Castelo Branco, RJ, onde foram transferidos para aquários com água reconstituída e aeração forte (Figura 12). Após o período de quarentena em aquários, os indivíduos foram transferidos para o tanque de manutenção de 500L (Figura 13).

Foi necessário o cadastro e registro do autor do trabalho, no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, IBAMA, para autorização de coleta e manutenção de invertebrados marinhos em cativeiro, sob o número 18603-1 e registro sob o número 3611513.

A Figura 12 mostra o aquário de quarentena com ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus* no laboratório de Biologia Marinha da Universidade Castelo Branco.

Figura 12 - *Lytechinus variegatus* em aquário de quarentena
Fonte: Acervo do Autor

A Figura 13 mostra o tanque de manutenção para os ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus,* no laboratório de Biologia Marinha da Universidade Castelo Branco.

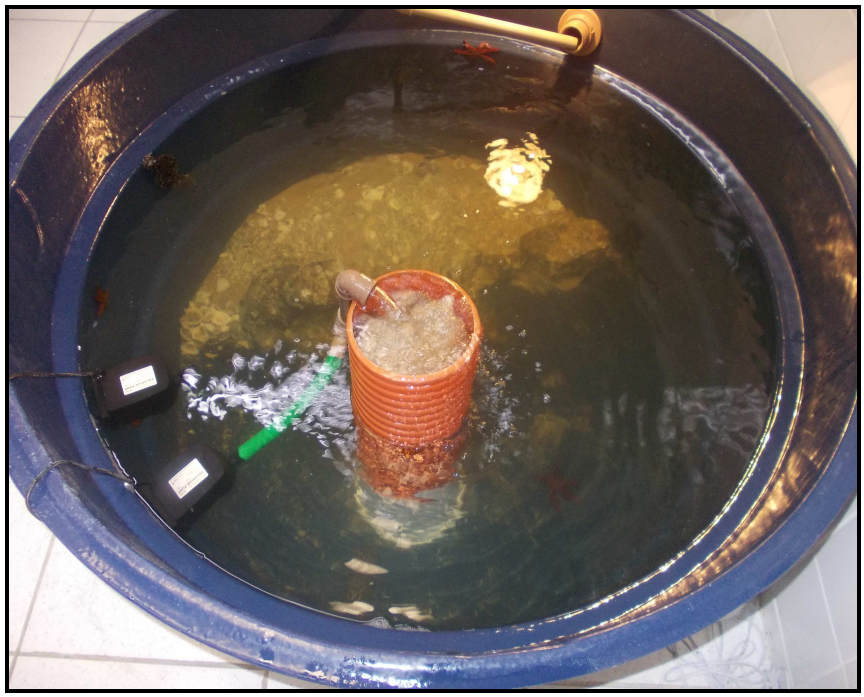


Figura 13 - *Lytechinus variegatus* em tanque de manutenção
Fonte: Acervo do Autor

Neste teste expõem-se os embriões de ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* às amostras de efluentes líquidos, água marinha ou estuarina, durante o período de desenvolvimento embrionário que é de 24h. Após o período de exposição é avaliado o número de larvas que apresentaram desenvolvimento normal ou anômalo.

O procedimento utilizado para promover a liberação de gametas de *L. variegatus* ocorreu através da injeção de solução de KCl 0,5 mol/L na região aboral do ouriço (Figura 14).

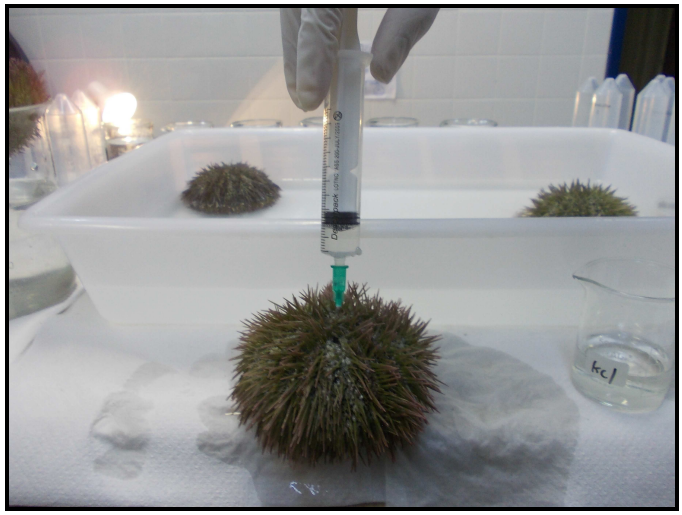


Figura 14 - Procedimento para obtenção dos gametas
Fonte: Acervo do Autor

Os gametas foram liberados através dos gonoporos, localizados na superfície aboral do animal. Esse procedimento promove a liberação de todos os gametas (maduros e imaturos), de tal forma que o organismo não poderá ser reutilizado em curto espaço de tempo. Os machos e fêmeas foram identificados pela diferença na coloração dos gametas (Figuras 15 e 16).

A Figura 15 mostra o momento da liberação dos gametas masculinos (esperma) por machos de *L. variegatus*.

Figura 15 - Liberação de gametas masculinos
Fonte: Acervo do Autor

Os óvulos, amarelo-alaranjados, foram coletados diretamente em água do mar. Para tanto, as fêmeas são apoiadas sobre a superfície de béqueres de 500mL contendo água de diluição à temperatura de teste, com a superfície aboral voltada para baixo. O diâmetro do béquer deve ser menor que o diâmetro do ouriço, para que este permaneça pousado na abertura do béquer, com os gonoporos imersos na água.

A Figura 16 mostra o momento da liberação dos óvulos pelas fêmeas de *L. variegatus.*

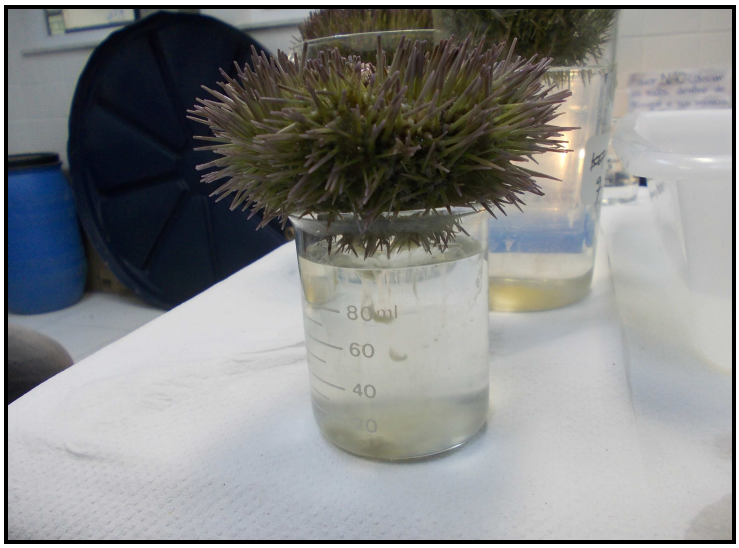


Figura 16 - Liberação de gametas femininos
Fonte: Acervo do Autor

A coleta dos óvulos ocorreu por um período máximo de 15 minutos, para evitar que os imaturos, que podem ser liberados com a desova prolongada, misturem-se aos óvulos maduros. Com pipeta Pasteur foi retirada uma amostra dos óvulos de cada fêmea e observadas ao microscópio. Os óvulos devem ser redondos, lisos e de tamanho homogêneo. Lotes de óvulos com tamanho ou formato irregular e, portanto, inviáveis, devem ser descartados. Após a sedimentação dos lotes de óvulos viáveis, o sobrenadante foi descartado e filtrado, através de malha de 350 µm, reunindo-os em um béquer de 1000 mL. Foi acrescentada água de diluição, elevando-se o volume para 600 mL e em seguida aguardada novamente a sedimentação dos óvulos.

O sobrenadante foi descartado e homogeneizado à solução suavemente e aguardada nova sedimentação, repetindo-se três vezes esse processo de lavagem. O esperma, identificado por sua cor branca, foi coletado com pipeta Pasteur, diretamente dos gonoporos, evitando-se que o esperma entrasse em contato com a água do mar até o início dos experimentos. O esperma foi colocado em béquer de 50 mL, e mantidos em caixa de isopor com gelo.

No momento da fecundação, foi preparados uma diluição na proporção de 0,5 mL de esperma (coletado com seringa de 1 mL) para 25 mL de água do mar, misturando-se bem para dissolução de grumos. Esse procedimento foi necessário para ativação dos espermatozóides. O preparo da solução de espermatozóides foi realizada após o término da lavagem dos óvulos e, imediatamente, utilizado para o processo de fecundação. Após a agitação foram coletadas três amostras de 1mL

cada para contagem. Proceder a contagem do número de ovos, identificáveis pela membrana de fecundação à sua volta (Figura 17).

A Figura 17 mostra os primeiros minutos da fecundação *in vitro* com as células germinativas do ouriço-do-mar, observados com o auxílio de microscópio óptico.

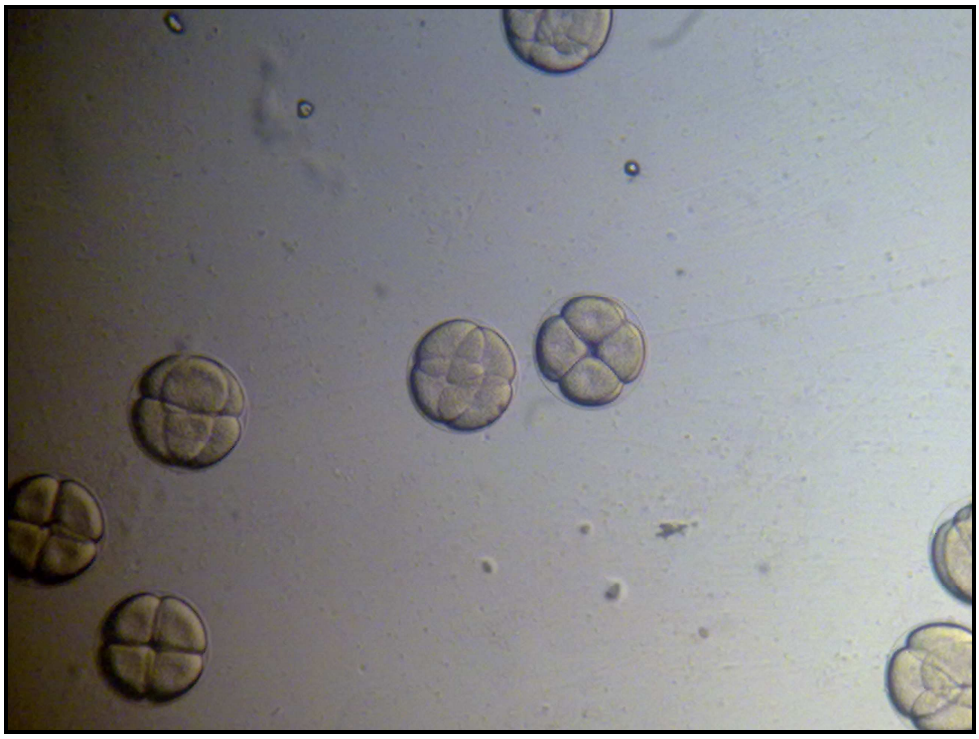


Figura 17 - Desenvolvimento embrionário de *L. variegatus*, após 40 minutos de fecundação in vitro. Aumento de 400 vezes
Fonte: Acervo do Autor

Deve haver um mínimo de 80% de fecundação em cada amostra. Caso isso não tenha ocorrido, foi acrescentado maior quantidade do esperma diluído ao béquer contendo os óvulos, e realizar nova contagem, após 5 minutos. Foi calculada a média dos valores obtidos nas três amostras, multiplicado por 100 (fator de diluição), e obtido assim o número de ovos por mL da solução.

Calculou-se o volume dessa solução que contém 300 ovos (teste com substância de referência ou água intersticial) ou 1000 ovos (teste com a interface sedimento/água), quantidade esta a ser utilizada em teste.

O volume calculado foi acrescentado aos frascos-teste e não excedeu 100 µl. Se tal fato tiver ocorrido, a solução de ovos foi concentrada por meio de sedimentação, e através da remoção de parte do sobrenadante, seguida de nova

contagem e cálculo do volume necessário para uso em teste. O prazo máximo entre a fecundação dos ovos e transferência dos mesmos para os frascos-teste, para a realização do ensaio não ultrapassou 30 min, tempo recomendado pelo método.

Após 24h de teste, observou-se a morfologia da larva Pluteus, que é a larva em desenvolvimento completo do ouriço *L. variegatus*. Foram consideradas nos testes, normais as larvas Pluteus bem formadas, com braços de comprimento, no mínimo, igual ao comprimento do corpo da larva. Foram considerados anormais os estágios anteriores à larva Pluteus, isto é, ovo, mórula, blástula e gástrula; os Pluteus com desenvolvimentos retardados em relação ao controle; e os indivíduos deformados.

4.4.6 Análise Estatística

Os ensaios de toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* foram expressos em CEO (Coeficiente de efeito observado), também expresso por CE (coeficiente de efeito), em concentrações máximas testadas a 50% do analito. Ao final do período de 30 minutos de exposição é medida a emissão de luz do organismo. Portanto, quanto menor os valores de CE, maior é o grau de toxicidade. Os valores de toxicidade foram determinados com o programa computacional TOXSTAT, versão 3.5 (WEST e GULLEY et al., 1996), com o uso do teste estatístico paramétrico de Tukey da diferença significativa. O teste de Tukey utiliza a análise de variância (Anova), múltiplas comparações, para decidir se há ou não diferença significativa entre os pares testados. É um teste com comparações múltiplas.

Nos testes crônicos de curta duração, com embriões do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus,* os valores de toxicidade foram determinados com o programa computacional TOXSTAT, versão 3.5 (GULLEY et al., 1996). Foi utilizado um teste não-paramétrico de Fridman. O Teste de Friedman considera duas hipóteses (H0) e (H1). A hipótese da nulidade (H0) considera que se as amostras provêm de uma mesma população, serão equivalentes; e a hipótese alternativa (H1) seria de que as amostras não pertenceriam à mesma população, neste caso haveria diferenças significativas entre os grupos. O nível de significância do teste é de 5% ($p \leq 0,05$), tendo a mediana como medida de tendência central.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Lixiviado do Aterro de Gramacho

5.1.1 Caracterização físico-química

A Tabela 8 apresenta a caracterização físico-química do lixiviado bruto do Aterro de Gramacho.

Tabela 8 – Caracterização do lixiviado do Aterro de Gramacho

Parâmetros	Gramacho n=8		
	Mínimo	**Máximo**	**Média (± DP)**
pH	7,9	8,4	8,2
DQO (mg/L)	1856	2540	2194 (15)
DBO_5 (mg/L)	39	54	45 (3)
Turbidez (NTU)	86	104	95 (7)
Cloreto (mg/L)	2510	2560	2512 (23)
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	2460	3590	2980 (12)
Abs (254nm)	18,33	24,98	22,70 (2)
COT (mg/L)	808,5	967,5	896,0 (13)

O aterro já se encontrava desativado no período das coletas, o que torna a variabilidade menor entre os resultados encontrados, para esta etapa de caracterização.

No período de abril a junho de 2015 foram realizadas duas coletas, período de chuvas, com aporte de águas na lagoa de decantação do aterro (Figura 1), ocorrendo maior variabilidade nos resultados encontrados. A relação DBO/DQO encontrada (0,02) aponta para o fato corroborado por Renou et al. (2007), onde aterros antigos mantêm esta relação com valores abaixo de 0,04. Na época de seca, o lixiviado apresentou valores dos parâmetros DQO, COT, turbidez e Abs 254 mais elevados.

5.1.2 Processo Fenton

5.1.2.1 Etapa Preliminar

A Tabela 9 apresenta o estudo preliminar das melhores condições encontradas na relação Fe^{2+} : H_2O_2 e valor de pH, para o Processo Fenton-escuro.

Além disso, nesta Etapa preliminar, avaliou-se também a redução da toxicidade usando *A. fischeri* como bioindicador.

Tabela 9 – Estudo preliminar do lixiviado de Gramacho. Ensaios de redução de DQO, e toxicidade CE 50% com *A. fischeri*

	pH	**Toxicidade – CE 50% (*A.fischeri*)**		**Bruto**	**DQO (mg/L) : H_2O_2 (1:1) Relação Fe^{2+} : H_2O_2**		
		Bruto	**Após o Processo Fenton-escuro**		**1:2**	**1:5**	**1:10**
Aterro Gramacho	1,5	13,0	>50%	2540	2232	2209	2314
	3,0	13,0	>50%	2540	2143	2050	2122
	5,0	13,0	>50%	2540	2154	2095	2298

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, foi verificada a influência da razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 na degradação da matéria orgânica presente no lixiviado de Gramacho, sendo as maiores remoções atingidas nos ensaios com pH 3,0 e razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual 1:5. Nestas condições foi obtido o menor valor de DQO, 2050 mg/L, e remoção de 19%. Essas condições foram adotadas no Processo

Foto-Fenton solar, nos ensaios de toxicidade, determinação de metais e Biodegradabilidade.

Nos testes de toxicidade ocorreu considerável redução, sendo a CE 50 inicial da amostra bruta de 13% aumentando após o tratamento com Fenton-escuro para um valor final > 50%, indicando a redução da toxicidade. O melhor valor foi de pH foi 3,0 porque além da diminuição da toxicidade ocorreu também a maior eficiência da diminuição da DQO. A pior eficiência em pH 1,5. Embora tenha ocorrido a diminuição da toxicidade, a redução da DQO foi de 13%. De acordo com Araújo (2008) menores valores de pH possibilitam a formação de $(Fe^{2+}(H_2O))^{2+}$, o que tornam a reação muito lenta com peróxido de hidrogênio.

5.1.2.2 Processo Fenton-escuro

A Figura 18 apresenta a redução dos valores de DQO para o lixiviado de Gramacho tratado por processo Fenton-escuro em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5.

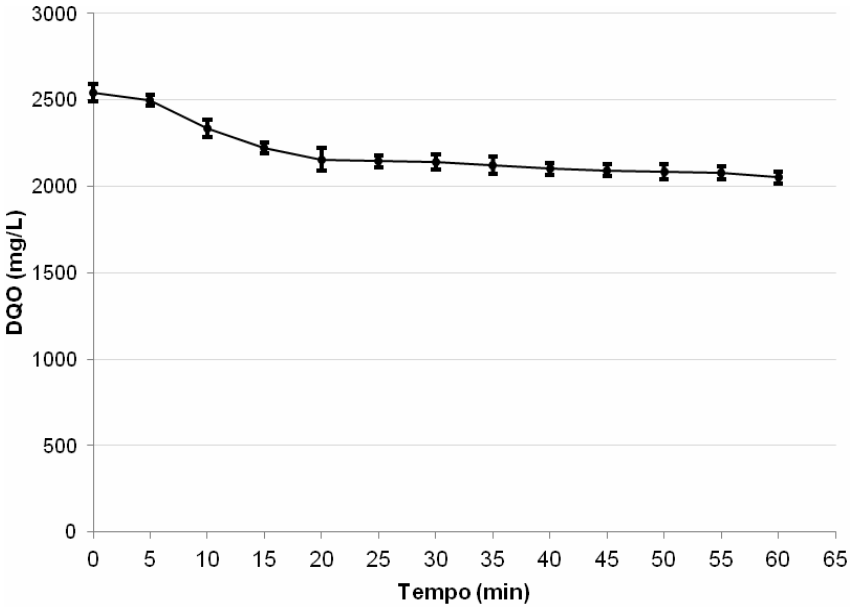


Figura 18 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gramacho tratado por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

Pode-se verificar uma ligeira redução na DQO (15%) em aproximadamente 20 minutos de reação, após este período não foram alcançadas remoções significativas. O ensaio foi encerrado em 60 minutos, atingindo uma redução de DQO de 19%, pois não haviam mais variações significativas após esse intervalo de tempo.

No processo Fenton, a cinética é mais rápida no início da reação, onde se tem uma maior disponibilidade dos íons Fe^{2+} para catalisar a decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila (Reação1). Após um determinado período de reação, os íons ferrosos (Fe^{2+}) são oxidados a íons férricos (Fe^{3+}), formando complexos que podem ser o íon Ferril $[FeO]^{2+}$, ou complexos hidróxido férrico, levando à interrupção da reação de Fenton (ARAÚJO, 2008).

A reação de íons férricos com peróxido de hidrogênio, conhecida como tipo-Fenton (Reação 2) permite a regeneração dos íons ferrosos, porém sua cinética é mais lenta. De acordo com Sun et al (2007), as constantes de reação são k_1= 76,5 L mol $^{-1}$ s^{-1} e k_2= 0,01-0,02 L mol $^{-1}$ s^{-1} para reações Fenton e Tipo-Fenton, respectivamente, nas Reações 16 e 17.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH \text{ (em meio ácido)} \quad (16)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow HO_2\bullet + Fe^{2+} + H^+ \quad (17)$$

A literatura relata a presença de compostos recalcitrantes e de difícil degradação no lixiviado de Gramacho (SILVA, 2009). Além disso, este lixiviado apresenta elevadas concentrações de cloretos (Tabela 8) que, segundo Silva (2009), podem interferir na reação de Fenton, pois agem como “sequestrantes” de radicais hidroxila.

5.1.2.3 Processo Foto-Fenton solar

A Figura 19 apresenta os resultados de DQO do lixiviado do aterro de Gramacho, após o tratamento com o Processo Foto-Fenton solar, frente a valores de pH 3,0 e 5,0 e em diferentes razões Fe:H_2O_2.

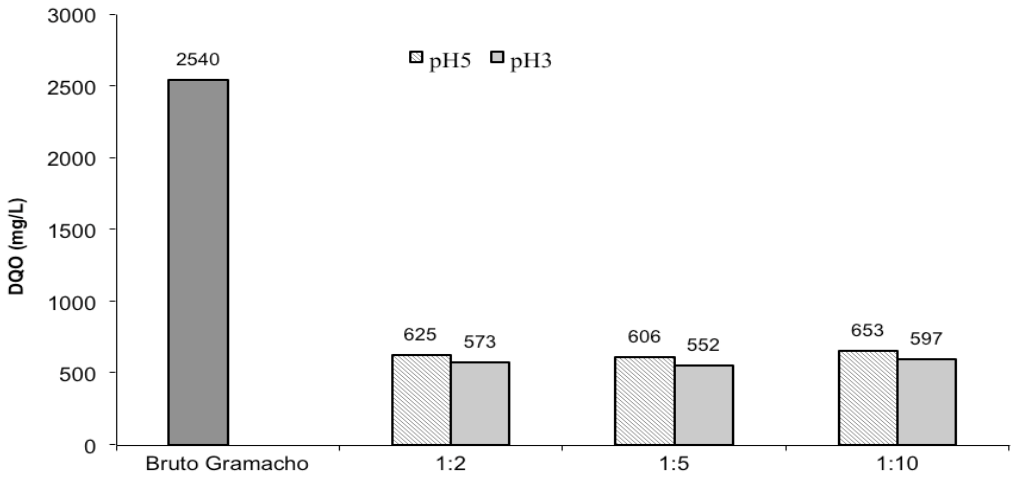


Figura 19 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado de Gramacho bruto e tratado por processo Foto-Fenton solar, em pH=3,0 e pH=5,0.Tempo de reação=60 minutos

De acordo com o gráfico, Figura 19, o processo Foto-Fenton solar mostrou-se bastante efetivo na redução da DQO dos lixiviados do Aterro de Gramacho, em diferentes condições experimentais. Nos experimentos realizados em presença de radiação UV solar, foi observada também influência significativa da razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2.

Com relação ao pH, verificou-se uma ligeira redução da DQO dos lixiviados tratados em pH 3,0 quando comparados aos lixiviados tratados em pH 5,0. Os valores de DQO final para amostras tratadas com 1:5 de razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2, foram 606mg/L (76% de remoção) e 552mg/L (78,2% de remoção) para ensaios em pH 5,0 e 3,0, respectivamente.

A Figura 20 apresenta a cinética de redução de DQO para o lixiviado de Gramacho, tratado por processo Foto-Fenton solar em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5.

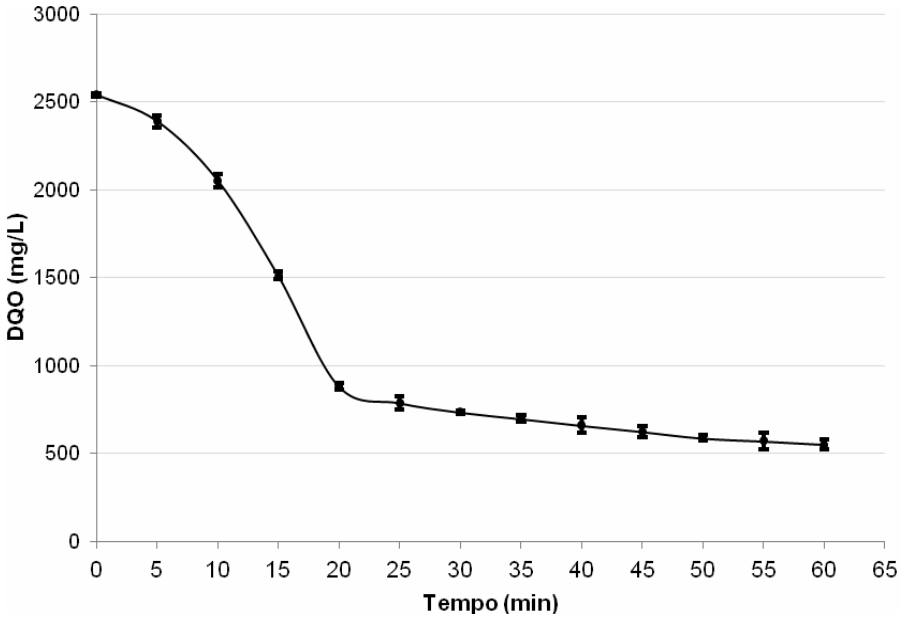
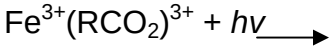


Figura 20 – Valores da DQO do lixiviado de Gramacho tratado por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

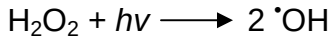
Pode-se observar um decaimento mais intenso da DQO em aproximadamente 20 minutos de reação (65% de remoção) e após este período não são alcançadas remoções significativas, com DQO final de 552 mg/L e 78% de remoção ao final de 60 minutos. Este resultado é similar ao processo Fenton-escuro. Contudo, os valores de DQO final foram bem menores que aqueles obtidos com o processo Fenton-escuro, respectivamente, 15,3% e 19,2% para 20 e 60 minutos.

A incidência da radiação UV sobre os complexos férricos favorece a regeneração de novos íons ferrosos, que continuam com o processo de decomposição do H_2O_2. A geração de mais radicais hidroxila que oxidam a matéria orgânica (Reação 18) favorece a reação, enquanto no processo Fenton-escuro (FE) ocorre a formação de substâncias estáveis complexadas pelos íons férricos, interrompendo rapidamente a reação. Esta afirmativa explica o porquê do processo Foto-Fenton solar (FS) apresentar melhores resultados para a remoção de matéria orgânica do lixiviado tratado do Aterro Metropolitano de Gramacho. A maior eficiência deste POA ocorre devido à regeneração do íon ferroso (Reação 19), a partir dos quelatos orgânicos intermediários de Fe^{3+}, e à fotólise direta do peróxido de Hidrogênio, Reação 20 (PIGNATELLO E SUN, 1995).

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^{\bullet}OH \qquad (18)$$



$$Fe^{3+}(RCO_2)^{3+} + hv \longrightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \quad (19)$$



$$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \quad (20)$$

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de DQO, COT e Abs 254 da amostra bruta e tratada do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho após o Processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros físico-químicos de DQO, COT e Abs 254 após o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar aplicado no lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho

Parâmetro	Amostra		
	Bruto	Tratado * Fenton-escuro	Tratado * Fenton solar
DQO (mg/L)	2540	2050	552
COT (mg/L)	967,5	688,3	186,0
Abs (254nm)	24,98	20,70	2,21

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, e tempo de reação=60minutos.

Adicionalmente, para o lixiviado investigado foi realizado um estudo do comportamento da degradação da matéria orgânica, DQO, e sua relação com a toxicidade através de bioensaios (Figuras 21 a 23).

Conforme observado, o Processo Foto-Fenton solar foi o que determinou a maior redução da matéria orgânica, 78% de DQO e 80% de COT. Segundo Alaton (2007), a diminuição da Absorvância está relacionada com a degradação de matéria orgânica insaturada, que neste caso passou de 24,9 para 2,2.

5.1.3 Resultados de Toxicidade

Nos itens 5.1.3.1 e 5.1.3.2 são apresentados os resultados de toxicidade em relação ao lixiviado bruto e tratado do Aterro de Gramacho, para os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

5.1.3.1 Toxicidade com *Aliivibrio fischeri*

A Tabela 11 apresenta os resultados de toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* para as amostras brutas e tratadas do lixiviado de Gramacho, por Processo Fenton. Os valores indicam o percentual da redução da luminescência após contato com a amostra, em pH 3,0, razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, em 60 minutos de teste.

Tabela 11 – Valores de CE 50 (%) obtidos no ensaio de toxicidade aguda com o organismo-teste *Aliivibrio fischeri* no Aterro Metropolitano de Gramacho. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

	Toxicidade CE 50 (%) Amostra bruta	**Toxicidade CE 50 (%) Fenton-escuro**	**Toxicidade CE 50 (%) Fenton solar**
Aterro Gramacho	13%	47%	54%

Verifica-se que os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar reduziram a toxicidade no ensaio com bactéria *Allivibrio fischeri*.

O lixiviado de Gramacho, após tratamento por processo Foto-Fenton solar, pode apresentar em sua composição uma significativa concentração de compostos orgânicos tóxicos, devido a sua característica bastante recalcitrante, entretanto ocorreu o aumento da bioluminescência de *Aliivibrio fisheri*.

A Figura 21 apresenta a redução da DQO e o aumento da bioluminescência, representada pela CE 50 (%), para o lixiviado do Aterro de Gramacho, tratado pelos processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

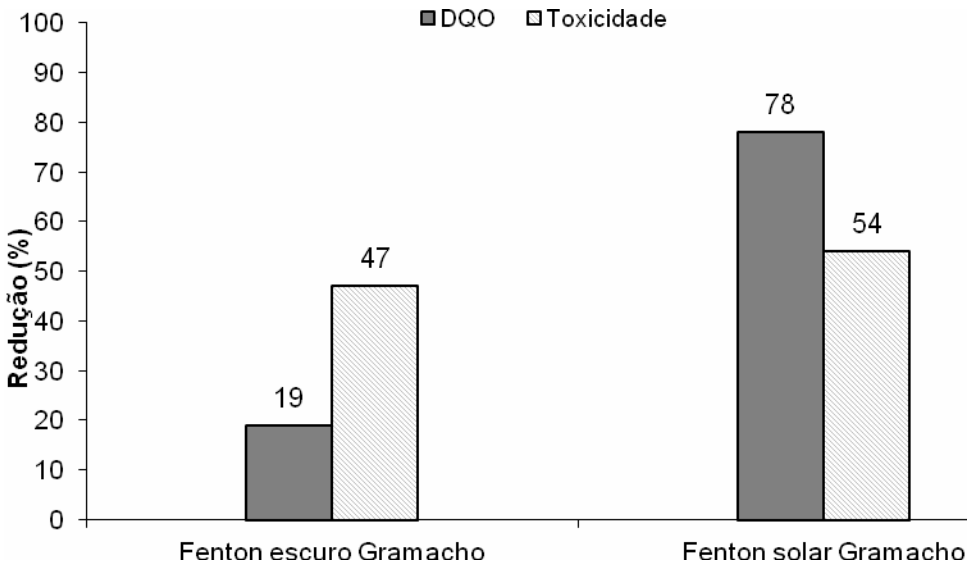


Figura 21 - Redução da DQO e CE 50 (%) da toxicidade com o organismo-teste *Aliivibrio fischeri* utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado de Gramacho. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Verifica-se que no lixiviado de Gramacho foram obtidos significativos valores de remoção da DQO, e o aumento da bioluminescência, expressa em CE 50 (%), em relação à amostra bruta do lixiviado, nos ensaios de toxicidade, após os tratamentos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar. A toxicidade foi avaliada nos tempos de 20, 40 e 60 min. A bioluminescência sofreu significativo aumento apenas no tempo final de 60 min, com CE 50 (%) de 47% para o Fenton-escuro e 54% para o Foto-Fenton solar. Não houve aumento significativo da bioluminescência nas amostras em 20 e 40 minutos do processo, devido à toxicidade do lixiviado ainda em tratamento.

Os resultados mais promissores quanto à bioluminescência de *A. fischeri* foram alcançados após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, provavelmente pela ação da radiação UV solar, que permite a maior eficiência do processo Fenton através da regeneração dos íons ferrosos, como discutido anteriormente.

Ocorre a possibilidade, de que a diminuição da bioluminescência de *A. fischeri* esteja associada à presença de compostos amoniacais (Tabela 8), nos lixiviados em estudo, incluindo a amônia, e estes compostos podem estar afetando

diretamente os ensaios ecotoxicológicos. Segundo Silva (2002), os lixiviados de aterros podem apresentar valores de nitrogênio amoniacal acima da legislação, que é de 20mg/L, segundo a Resolução CONAMA 430.

Segundo Li et al. (1999), para que ocorra a oxidação da amônia é preciso que haja inicialmente a faixa ideal de pH, entre 7 e 9. Esta faixa não é observada com o processo oxidativo Fenton, pois tem a melhor atuação em pH ácido, 3,0.

Os resultados de remoção de DQO também mostram influência significativa da presença de radiação UV solar. No tratamento do lixiviado de Gramacho foram alcançados 19% e 78% de remoção de DQO por processo Fenton e Foto-Fenton solar, respectivamente. Estes resultados são corroborados por Campos et al. (2013), que relataram a presença de DQO recalcitrante no lixiviado de Gramacho, o que dificulta a ação oxidativo do processo Fenton.

5.1.3.2 Toxicidade crônica com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*

Nos ensaios de toxicidade com o ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus*, as amostras tratadas apresentaram CE50 (%) com valores superiores a 50%, indicando a redução da toxicidade, em ambas as amostras tratadas pelos processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

As Figuras 22 e 23 correlacionam a toxicidade dos embriões frente a diferentes razões mássicas Fe^{2+}:H_2O_2 1:2, 1:5 e 1:10 após os tratamentos oxidativos com os Processos Fenton-escuro e Solar.

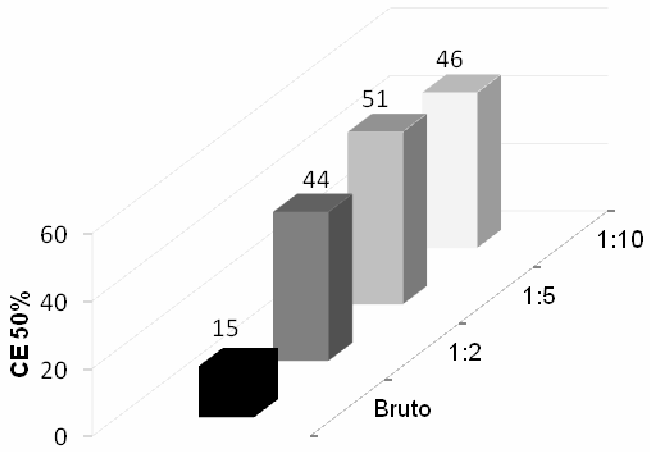


Figura 22 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gramacho bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos

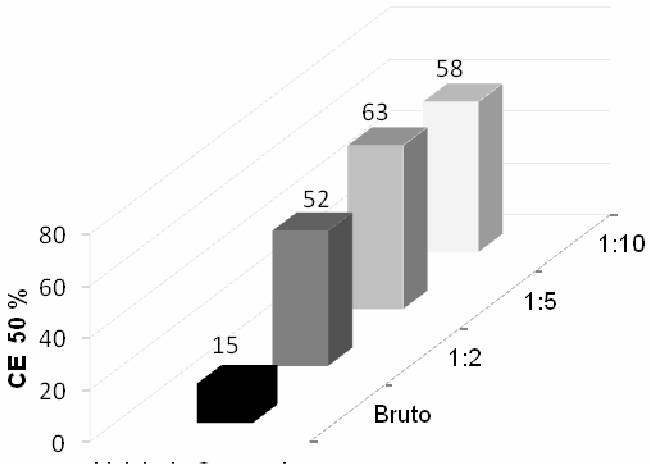


Figura 23 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gramacho bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos

Os resultados obtidos possibilitaram determinar que as maiores diminuições da toxicidade foram atingidas nos ensaios com razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual 1:5, 51% e 63% para os lixiviados tratados pelos processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, respectivamente.

As melhores eficiências quanto à diminuição da toxicidade foram obtidas no tratamento com o Foto-Fenton solar. Os embriões do *L. variegatus* mostraram-se menos afetados morfologicamente, e por conseqüência apresentaram maiores resultados de CE 50 (%), quando expostos aos lixiviados do aterro após o tratamento solar.

Durante os testes de toxicidade com o ouriço-do-mar foi observado o sucesso da fertilização dos ovos, e a sua boa formação morfológica ao microscópio óptico. Segundo Bottger et al. (2001), o sucesso da fertilização é significativo quando ocorre a redução de compostos fosfatados nos tratamentos aplicados. Segundo Pait et al. (1992), a presença dos fosfatos indica que as biomassas dos embriões sofrem alterações em ambientes marinhos, através da ação de grupos enzimáticos da Acetil Colinesterase.

No lixiviado do aterro de Gramacho, a presença da DQO mais recalcitrante e possível presença de compostos xenobióticos, afetou a toxicidade da amostra bruta, apresentando valor de CE 50 (%) de 15%. Além dos compostos xenobióticos, conforme discutido nos testes de toxicidade com *A. fischeri,* os embriões do ouriço-do-mar *L. variegatus* podem ser afetados pela presença de compostos nitrogenados (Tabela 8).

5.1.3.3 Comparação entre os ensaios de toxicidade

A Tabela 12 mostra a comparação entre o ensaio de toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* e o ensaio de toxicidade crônica com *Lytechinus variegatus*

Tabela 12 – Valores de CE 50% em diferentes tempos de tratamento para os organismos testes, no Aterrro Metropolitano de Gramacho. pH 3,0 e razão mássica Fe2+:H_2O_2 igual a 1:5

Tempo (min)	Lixiviado Gramacho (CE50%)			
	A. fischeri		*L. variegatus*	
	Fenton Escuro	Fenton Solar	Fenton Escuro	Fenton Solar
Bruto	13,1	13,1	14,6	14,6
5	14,4	17,0	15,8	17,3
10	18,5	23,4	20,1	23,3
20	25,2	35,1	29,7	36,6
30	27,3	37,3	31,3	40,1
40	31,7	43,9	33,8	45,4
50	43,1	49,9	37,0	50,3
60	54,2	59,3	51,3	63,9

A CE50% foi avaliada tanto no teste agudo (*A. fischeri*) quanto no teste crônico (*L. variegatus*) nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. No tempo inicial de tratamento de 5 minutos, todos os ensaios se mantiveram com resultados de CE 50% < 50. Nos tempos seguintes, até os 40 minutos do teste, todos os ensaios se mantiveram com resultados apontando a diminuição da toxicidade, entretanto tomando-se por base a CE50%, ainda permaneciam tóxicos. A partir de 50 minutos do teste, observa-se em *L. variegatus* valores de CE 50 (%) superiores a 50¨%; entretanto, com *A. fischeri* ainda permanecia tóxico. Com o tempo final de 60 minutos de tratamento, todos os testes apresentaram CE 50% com valores superiores a 50%.

Neste ensaio, em um mesmo estudo de caso, e mesma amostra, buscou-se verificar o teste com maior sensibilidade frente ao tratamento do lixiviado com processo oxidativo Fenton. Em todos os tempos de exposição, para este estudo, e para estas amostras, *A. fischeri* demostrou ser mais sensível ao contato com o analito, em comparação com *L. variegatus*. Tal fato pode ser corroborado pelo processo evolutivo entre os organismos envolvidos nos ensaios. *A. fischeri* é um ser procarionte, que tem como base em sua proteção a parede celular, compartilhada por todas as bactérias. *L. variegatus* é um eucarionte, apresenta estruturas e organelas de defesa, que atuam diretamente no meio intracelular. No aspecto evolutivo, as células germinativas desses ouriços-do-mar atuaram de forma mais eficaz na proteção contra agentes externos.

5.1.4 Resultados de Metais

As concentrações de metais presentes no lixiviado coletado foram analisadas segundo a Resolução nº. 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que define os valores máximos permitidos para a concentração de metais em efluentes líquidos. As concentrações máximas reportadas nessa resolução definem como limite máximo as concentrações de 5,0 mg/L para o Zn, 1,0 mg/L para o Cr, 1,0 mg/L para o Cu, 0,5 mg/L para o Pb e 2,0 mg/L para o Ni.

As Figuras 24 e 25 apresentam as concentrações dos metais, do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho, antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

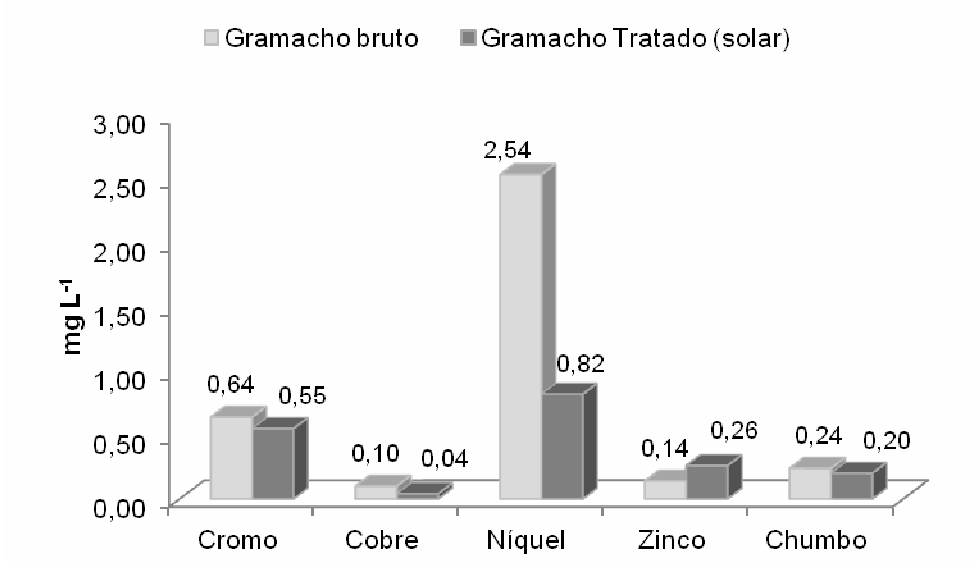


Figura 24 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

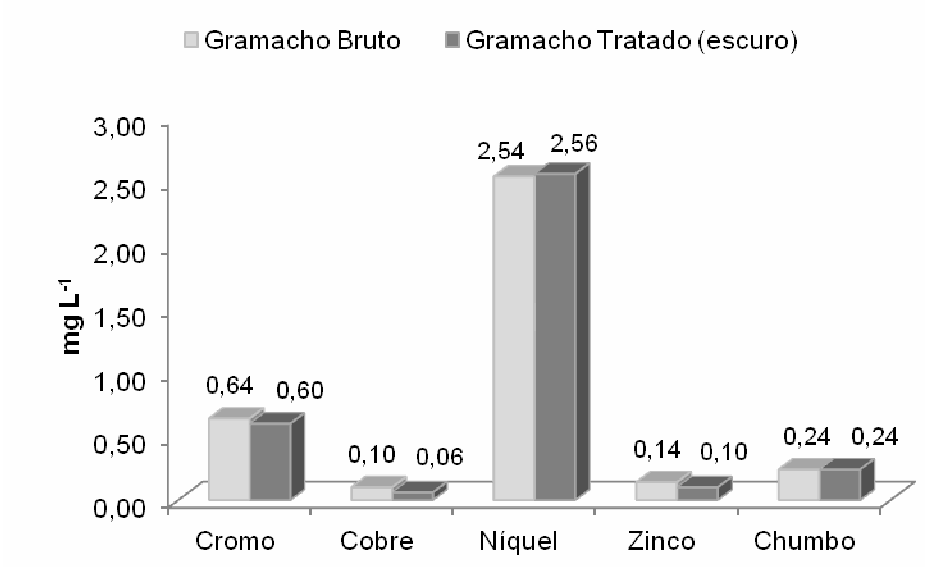


Figura 25 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Após o tratamento do lixiviado do aterro de Gramacho com o processo Foto-Fenton solar os metais cromo, cobre e chumbo diminuíram suas concentrações da fase líquida em 14%, 60% e 16%, respectivamente. Para estes metais, as concentrações máximas detectadas antes e após o tratamento com o processo

Foto-Fenton Solar, permaneceram dentro do limite máximo permitido pela legislação. O níquel excedeu em 27% a concentração máxima permitida pela Resolução nº. 430/2011, no lixiviado bruto, que é de 2,0 mg/L. Após o tratamento o níquel ficou disponível na parte líquida. Segundo Célere et al. (2007), os plásticos aparecem como fontes principais de Cd, Pb e Cu nos lixiviados dos aterros sanitários. Após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, a concentração do metal níquel no lixiviado apresentou diminuição expressiva de 67%.

Segundo Zhu et al. (2013), alguns metais podem diminuir suas concentrações na fase líquida, durante as reações do processo Fenton, podendo ser precipitados ou complexados no lodo formado pelas reações químicas. O zinco aumentou 85% a disponibilidade na fase líquida, em relação ao efluente bruto, após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, mas se manteve dentro dos limites estabelecidos pela referida resolução. O aumento do elemento zinco não interferiu na toxicidade mantendo-se com valores de CE 50% > 50.

A grande variedade de embalagens plásticas, por exemplo, embalagens de defensivos agrícolas, dispostos pós-uso, em aterros sanitários é a principal fonte de metais encontrados nos lixiviados (POVINELLI et al., 2009). Segundo Souto e Povinelli (2007), existe uma ampla faixa de metais encontrados em aterros brasileiros, e alguns com valores acima da legislação, por exemplo, 2,8 mg/L para o Pb e 8,0 mg/L para o Zn.

De acordo com Povinelli et al. 2009 os metais pesados estão presentes em compostos orgânicos xenobióticos originados de resíduos domésticos e químicos, e presentes em pesticidas. A abertura ácida, pH 3,5 do Processo Fenton, e a ação catalítica durante a exposição aos raios ultravioleta, da energia solar, podem ter atuado diretamente nestes compostos, disponibilizando esses metais para o lixiviado. O fato da degradação dos compostos aromáticos poder ser evidenciada pela diminuição da Abs 254 (Tabela 9), torna esta análise indicativa da presença de substâncias orgânicas complexas (NASCENTES, 2013).

Após o tratamento do lixiviado do Aterro Municipal de Gramacho, com o processo Fenton-escuro, não houve alteração significativa nos níveis de metais para os elementos cromo, 6% de redução da fase líquida, e do chumbo, que se manteve com concentração constante de 0,24 mg/L. Os elementos zinco e cobre apresentaram redução significativa de 28% e 40%, da fase líquida, respectivamente

(Figura 25). Unicamente, o elemento níquel, excedeu os valores máximos permitidos, que é de 2,0 mg/L com aumento de 0,8%.

5.1.5 Biodegradabilidade Aeróbia

Nesta etapa foi avaliada a biodegradabilidade do lixiviado bruto, e do tratado do Aterro de Gramacho.

A Figura 26 apresenta o perfil da Biodegradabilidade do lixiviado bruto e tratado com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar em pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5, em 60 minutos do teste.

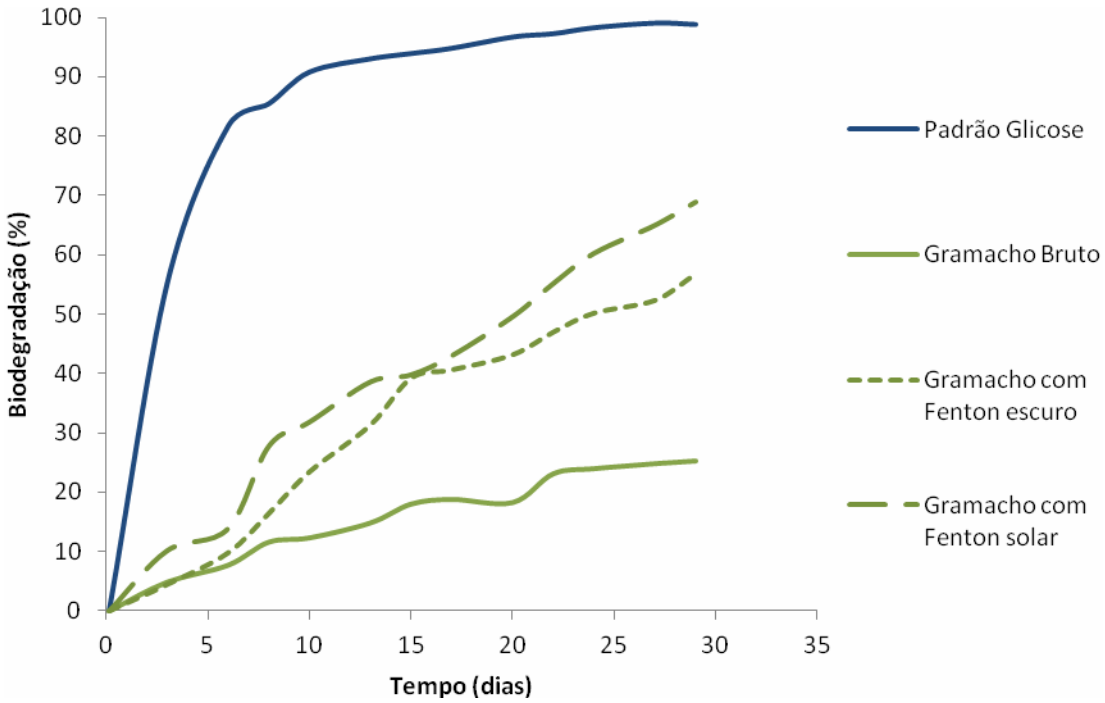


Figura 26– Biodegradabilidade do lixiviado de Gramacho antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Segundo Amaral et al. (2008), uma substância ou composto é biodegradável quando for susceptível à decomposição pela ação de microrganismos. Razões baixas de DBO/DQO são sinônimos de baixa biodegradabilidade (SOUTO, 2009). Observando-se a Tabela 8, a média dos valores encontrados nesta razão é de 0,02, indicando um aterro antigo e provavelmente com baixa biodegradabilidade.

Observando-se o gráfico (Figura 26), conclui-se que o lixiviado bruto de Gramacho possui baixa biodegradabilidade aeróbia, em torno de 25%. Após o tratamento com os Processos Fenton e Foto-Fenton solar esses valores aumentaram para 56% e 65% de biodegradação, respectivamente.

Segundo Silva et al. (2013), a oxidação baseada na reação Foto-Fenton solar libera a fração orgânica e biodegradável dos lixiviados, além disso a reação Foto-Fenton solar causa a redução de grupos Sulfidrilas (HS) e compostos aniônicos, resultando na maior biodegradabilidade destes lixiviados tratados.

5.2 Lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó

5.2.1 Caracterização físico-química

A Tabela 13 apresenta a caracterização físico-química do lixiviado bruto do Aterro controlado de Gericinó.

Tabela 13 – Caracterização físico-química do lixiviado do aterro de Gericinó

Parâmetros	Gericinó n=12		
	Mínimo	**Máximo**	**Média (± DP)**
pH	7,8	8,1	8,0
DQO (mg/L)	1392	1580	1511 (32)
DBO_5 (mg/L)	69	78	76 (6)
Turbidez (NTU)	31	35	34 (3)
Cloreto (mg/L)	1115	1213	1201 (120)
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	1820	2140	1962 (23)
Abs (254)	10,1	10,7	10,5
COT (mg/L)	494,0	586,6	554 (17)

Tomando-se por base o Aterro de Gramacho, os resultados apresentados na Tabela 13 apontam para menores valores em todos os parâmetros analisados e menores amplitudes, com exceção do pH, que é mais alcalino que o do Aterro de Gramacho. Deve-se levar em conta o tipo de resíduo recebido no Aterro de Gericinó, que eram resíduos sólidos urbanos e de varrição pública. A relação encontrada entre a DBO/DQO foi de 0,04 e aponta para o fato corroborado por Renou et al. (2007), onde aterros antigos mantêm esta relação em valores menores ou iguais a 0,04. A pequena variação na amplitude dos valores encontrados nos parâmetros analisados se deve ao fato da época mais seca e da época mais chuvosa, referentes às estações do ano em que o lixiviado foi coletado. Em 2014 e, principalmente 2015, a estação chuvosa na região sudeste do Brasil ocorreu com baixíssimas precipitações de chuva devido ao fenômeno El Nino.

5.2.2 Processo Fenton

5.2.2.1 Etapa Preliminar

A Tabela 14 apresenta o estudo preliminar das melhores condições encontradas na relação Fe^{2+} : H_2O_2 e pH, para o Processo Fenton-escuro. Nesta Etapa preliminar, avaliou-se também a redução da toxicidade usando *A. fischeri* como bioindicador.

Assim como nos ensaios anteriores, realizados para o lixiviado do Aterro de Gramacho, os experimentos preliminares do aterro de Gericinó, também foram realizados em meio ácido, pH 1,5, em seguida pH 3,0 e 5,0. Além disso, também foram testadas as relações 1:2, 1:5 e 1:10 de Fe^{2+} : H_2O_2.

Tabela 14 – Estudo preliminar do lixiviado de Gericinó. Ensaios de DQO e toxicidade CE 50% com *A. fischeri*

	pH	Toxicidade – CE 50% (*A.fischeri*)		DQO (mg/L):H_2O_2 (1:1) Relação Fe^{2+} : H_2O_2			
		Bruto	Após o Processo Fenton-escuro	Bruto	1:2	1:5	1:10
Aterro Gericinó	1,5	27	>50%	1580	1333	1249	1197
	3,0	27	>50%	1580	894	796	925
	5,0	27	>50%	1580	1205	1104	1003

Na etapa preliminar verificou-se melhores eficiências no Processo Fenton-escuro, e que seriam adotadas em seguida no Processo Foto-Fenton solar, ensaios de toxicidade, determinação de metais e ensaios de Biodegradabilidade.

Após a reação do Fenton-escuro, e com base nos resultados de DQO e toxicidade, os valores obtidos possibilitaram determinar que a melhor relação entre Fe^{2+} : H_2O_2 foi de 1:5, em pH 3,0 e remoção de DQO de 49,6%. Na mesma relação, nos valores de pH 5,0 e 1,5, a remoção de DQO foi de 30,1% e 20,9%, respectivamente.

Verifica-se que ocorreu uma considerável redução do parâmetro toxicidade, a CE 50% inicial da amostra bruta foi de 27,0% e após 60 minutos com o tratamento oxidativo do Processo Fenton-escuro o valor final passou para > 50%, indicando a inibição da toxicidade. Esta redução da toxicidade foi similar aos resultados obtidos no lixiviado do Aterro de Gramacho.

5.2.2.2 Processo Fenton-escuro

A Figura 27 apresenta a cinética de redução de DQO para o lixiviado de Gericinó tratado por processo Fenton-escuro em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 .

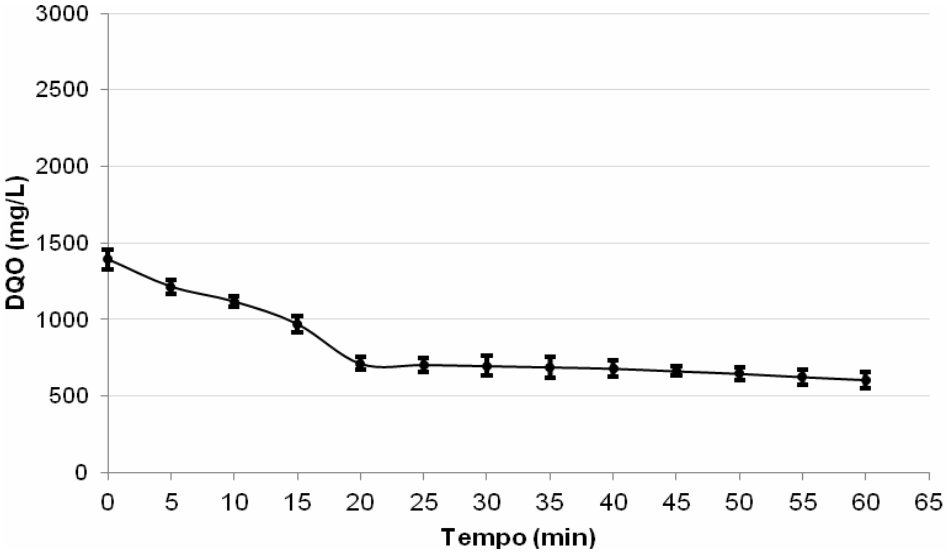


Figura 27 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gericinó tratado por processo Fenton-Escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

A elevada capacidade de degradação e redução da DQO ocorre em aproximadamente 20 minutos de reação. Após este período não são alcançadas remoções significativas, com diferença de 7,6% da DQO. Aos 20 minutos ocorreu 48,8% de remoção, com DQO final de 712 mg/L e aos 60 minutos, remoção final de 56,4%, com DQO final de 606 mg/L. Ao término de 60 minutos o ensaio foi encerrado pois não haviam variações significativas após esse intervalo de tempo. A cinética é mais rápida no início da reação devido a maior disponibilidade dos íons Fe^{2+} para catalisar a decomposição do H_2O_2 em radicais hidroxila, em seguida os

íons ferrosos (Fe^{2+}) são oxidados a íons férricos (Fe^{3+}), formando complexos que interrompem a reação.

5.2.2.3 Processo Foto-Fenton solar

A Figura 28 apresenta os resultados de DQO do lixiviado do Aterro de Gericinó após o tratamento com o Processo Foto-Fenton solar, utilizando os valores de pH 3,0 e 5,0 e em diferentes razões $Fe:H_2O_2$.

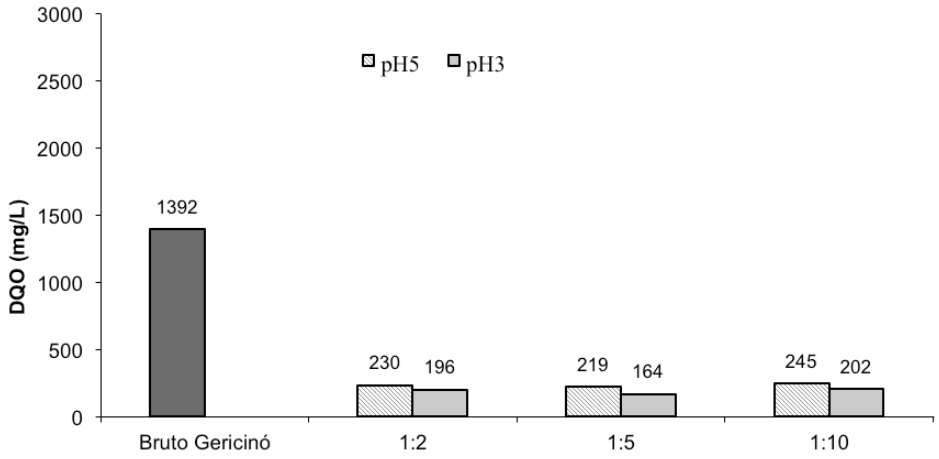


Figura 28 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado de Gericinó bruto e tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; e tempo de reação=60 minutos

De maneira análoga ao Aterro Municipal de Gramacho, o processo Foto-Fenton solar mostrou-se bastante efetivo na redução da DQO do lixiviado do Aterro de Gericinó. Nos experimentos realizados em presença de radiação UV solar, foi observada também influência significativa da razão mássica $Fe^{2+}:H_2O_2$.

Ocorreu maior redução da DQO do lixiviado do Aterro de Gericinó tratado em pH 3,0 quando comparados àqueles tratados em pH 5,0. A melhor relação mássica $Fe^{2+}:H_2O_2$ estudada foi de 1:5.

Os valores de DQO final para amostras tratadas com 1:5 de razão mássica $Fe^{2+}:H_2O_2$ foram 219 mg/L (84% de remoção) e 164 mg/L (88,2% de remoção) para ensaios em pH 5 e 3, respectivamente.

A Figura 29 apresenta a cinética de redução de DQO para o lixiviado de Gericinó, tratado por processo Foto-Fenton solar em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5.

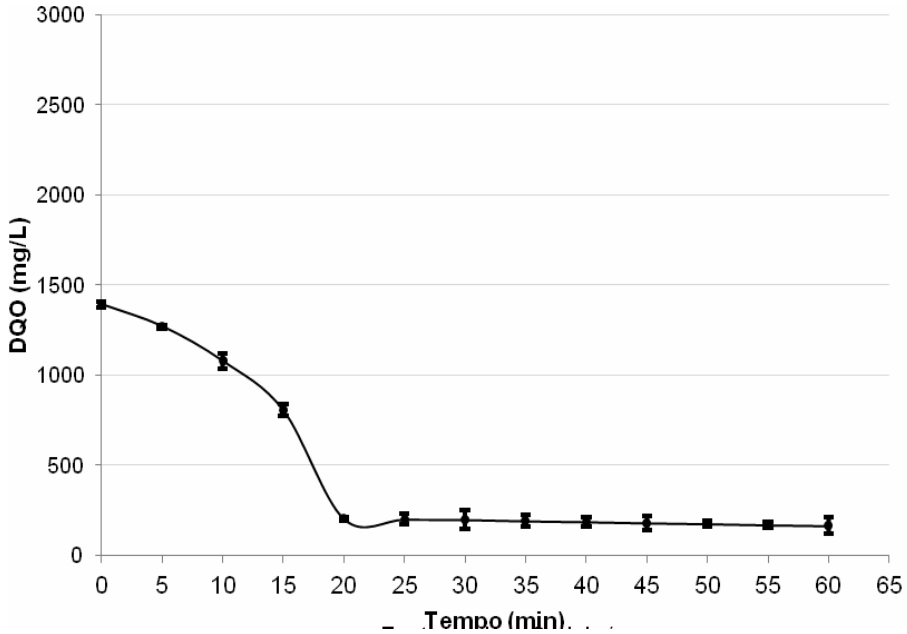


Figura 29 - Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Gericinó tratado por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 em 60 minutos de teste

Conforme foi visto na Figura 29, pode ser observada a maior eficiência da diminuição da DQO, em aproximadamente 20 minutos de reação. Apesar de a reação percorrer de forma análoga, os valores de degradação do Aterro de Gericinó, são muito maiores quando comparados ao Aterro de Gramacho. Aos 20 minutos de reação ocorreu a remoção de 85,3% dos valores de DQO, seguidas de 88,2% aos 60 minutos finais. Em comparação com os resultados obtidos no Processo Fenton-escuro, (Figura 27) os valores de DQO apresentados foram mais eficazes. O processo Foto-Fenton solar foi muito mais eficiente do que o processo Fenton-escuro, fato corroborado por Silva et al. (2015), em seus experimentos com o lixiviado do aterro municipal da cidade do Porto em Portugal, onde obteve remoção de 80% da DQO após tratamento com processo Foto-Fenton solar combinado com UV artificial.

A Tabela 15 apresenta os resultados dos ensaios de DQO, COT e Abs 254 da amostra bruta e tratada após o Processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar do Aterro Controlado de Gericinó.

Tabela 15 – Resultados dos ensaios de DQO, COT e Abs 254 do Aterro Controlado de Gericinó após tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar

Parâmetro	Amostra		
	Bruto	Tratado* Fenton-escuro	Tratado* Fenton solar
DQO (mg/L)	1392	606	164
COT (mg/L)	494	212	58,6
Abs (254nm)	10,1	4,8	0,29

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, em 60 minutos de teste.

Nota-se nos resultados apresentados na Tabela 15, que ocorreu significativa diminuição da absorvância, 98%, após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Observa-se também o decréscimo dos valores dos parâmetros DQO e COT, respectivamente, 88,2% e 88% de redução da matéria orgânica. Segundo Ye et al. (2016), em lixiviados de aterros sanitários maduros, com idade acima de 10 anos de operação, a concentração da matéria orgânica decai rapidamente com o uso da energia solar, nas reações oxidativas do processo Foto-Fenton solar.

5.2.3 Resultados de Toxicidade

Nos itens 5.2.3.1 e 5.2.3.2 são apresentados os resultados de toxicidade do lixiviado bruto e tratado do Aterro de Gericinó.

5.2.3.1 Toxicidade com *Aliivibrio fischeri*

A Tabela 16 apresenta os resultados de toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* para as amostras brutas e tratadas do lixiviado de Gericinó, por Processo

Fenton. Os valores indicam o percentual da redução da luminescência após contato com a amostra.

Tabela 16 - Valores de CE 50 (%) obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Aliivibrio fischeri* no Aterro Controlado de Gericinó. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 em 60 minutos de teste

	Toxicidade CE 50 (%) Amostra bruta	Toxicidade CE 50 (%) Fenton-escuro	Toxicidade CE 50 (%) Fenton solar
Aterro Gericinó	27%	76%	79%

Para o aterro de Gericinó, os valores de CE50% aumentaram de 27% para 76% e 79%, para lixiviado tratado por Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, respectivamente. Comparando-se com o aterro de Gramacho esse aumento foi de 13% (amostra bruta) para 54% (tratada por Fenton-escuro) e 59% (tratada por Foto-Fenton solar). O processo Fenton foi mais favorável na diminuição da toxicidade do lixiviado do Aterro de Gericinó em comparação com o do Aterro de Gramacho (Tabelas 11 e 16).

A formação de compostos intermediários durante as reações do processo Fenton podem interferir na efetiva diminuição da toxicidade. Segundo Silva et al. (2013), nas reações com o processo Foto-Fenton solar não ocorre a remoção de nitrogênio amoniacal, que é necessária para transformar nitrato em nitrito e remover compostos intermediários que causam toxicidade.

Além dos fatos mencionados anteriormente, nota-se que ambos os aterros, Gramacho e Gericinó, se apresentam na fase anaeróbia, fase conhecida como metanogênica, em que há a presença e predominância de microrganismos anaeróbios. A composição dos tipos de lixiviados provenientes dos dois aterros pode ter interferido diretamente nos resultados obtidos na toxicidade. No aterro de Gramacho, pode ser observado maior valor da Absorvância 254 (Tabela 8), com média de 21,65 para os lixiviados estudados neste aterro, em comparação com o aterro de Gericinó, com média de 10,5 Abs (Tabela 13). O maior valor da Abs 254 pode estar associada à presença de ligações insaturadas (dupla ou tripla), presentes por exemplo em compostos aromáticos e xenobióticos.

A Figura 30 apresenta a redução da DQO e da toxicidade para o lixiviado do Aterro de Gericinó tratado pelo processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

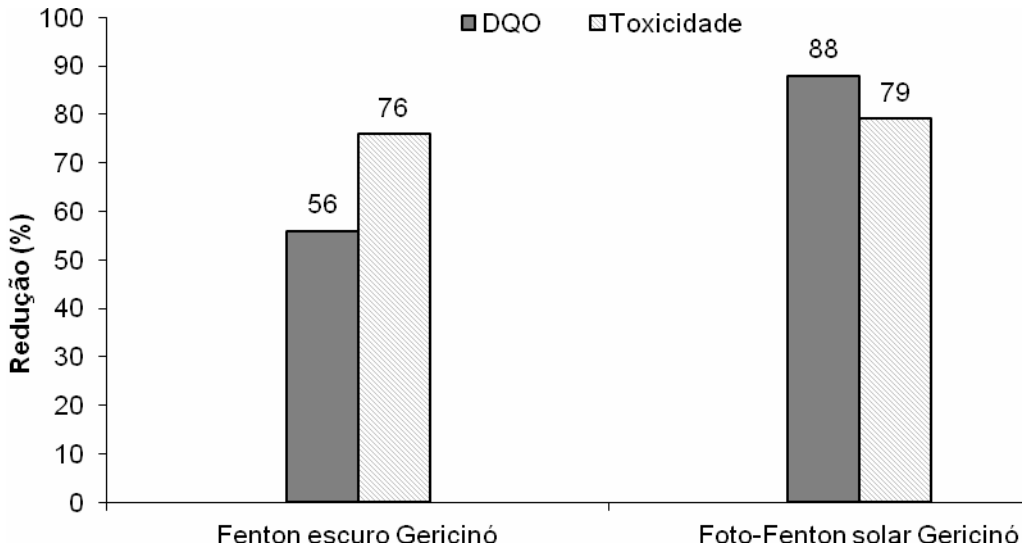


Figura 30 - Redução da DQO e resultados de toxicidade, CE 50 (%), utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado de Gericinó. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

A toxicidade foi avaliada após 60 min de reação, tempo máximo avaliado no tratamento do lixiviado. As alíquotas das amostras que foram retiradas em períodos intermediários, 05, 10, 20, 30 e 40 minutos, não demonstraram eficiência no tratamento, com valores de CE 50 (%) ainda < 50. O melhor resultado obtido de CE 50 (%) ocorreu após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, 79%, com significativo aumento da bioluminescência, em relação a amostra bruta do lixiviado. Resultado similar com a DQO, que obteve 88% de redução, com o mesmo processo. Para o processo Fenton escuro a CE 50 (%) foi de 76%, e a DQO com redução de 56%.

5.2.3.2 Toxicidade crônica com *Lytechinus variegatus*

A Tabela 17 mostra as eficiências na redução da toxicidade, após 60 minutos de tratamento.

Tabela 17 – Valores de CE 50 (%) obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Lytechinus variegatus* no Aterro Controlado de Gericinó

	Toxicidade CE 50 (%) Amostra bruta	Toxicidade CE 50 (%) Fenton-escuro *	Toxicidade CE 50 (%) Foto-Fenton solar *
Aterro Gericinó	27,5%	83%	85%

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, e tempo de reação= 60 minutos.

Após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar os valores de CE50 foram superiores a 50%, indicando a diminuição da toxicidade em ambas as amostras tratadas.

Neste ensaio buscou-se verificar a eficiência na diminuição da toxicidade com os ensaios de embriões do ouriço-do-mar *L. variegatus*. A maior eficiência alcançada foi com o tratamento oxidativo do processo Foto-Fenton solar. Para analisar a variância entre os tratamentos foi aplicado o teste estatístico Anova, Teste de Tukey ($P<0,05$). De acordo com o teste, não ocorreu diferença significativa do tratamento ($P<0,05$), entre os testes de toxicidade aplicados para os processos Fenton-escuro e o Foto-Fenton solar.

O processo Foto-Fenton solar remove com eficiência a matéria orgânica. Na Tabela 15, pode ser observado a redução de 88,2% de DQO, 88% de COT e 98% na absorvância, que podem estar associados à diminuição da toxicidade. Vilar et al. (2011) relatam que a absorção dos fótons, as altas temperaturas e a energia solar no processo Foto-Fenton solar, oxidam a matéria orgânica causando a larga mineralização dos compostos presentes nos lixiviados, e reduzindo a concentração da matéria orgânica.

As Figuras 31 e 32 relacionam a toxicidade dos embriões de amostras para diferentes razões mássicas Fe^{2+}:H_2O_2 1:2, 1:5 e 1:10 após os tratamentos oxidativos do lixiviado do aterro de Gericinó, com os Processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

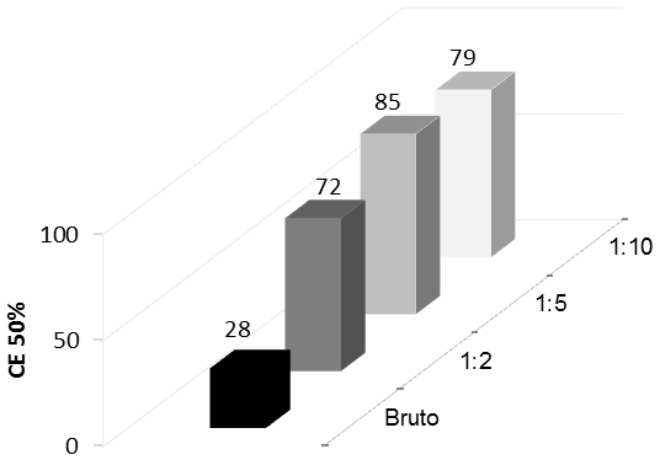


Figura 31 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gericinó bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1;10. Tempo de reação= 60 minutos

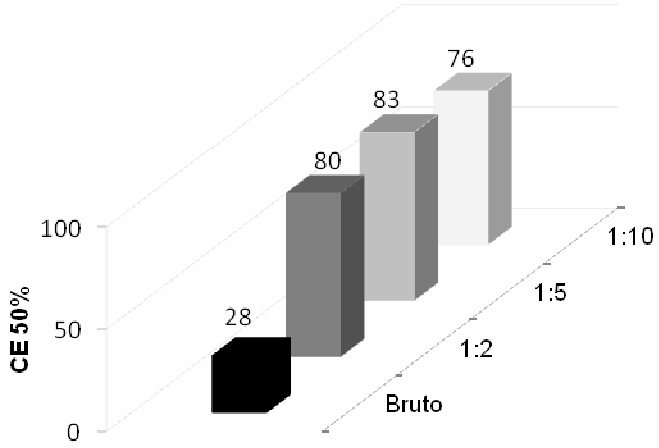


Figura 32 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado de Gericinó bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1;10. Tempo de reação= 60 minutos

A influência da razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 foi verificada da mesma forma do lixiviado do Aterro de Gramacho, nos testes de toxicidade com *Lytechinus variegatus*, para o lixiviado de Gericinó. Analisando os gráficos das Figuras 31 e 32 foi possível determinar que os maiores aumentos da bioluminescência, CE 50% de 85% para o processo Foto-Fenton solar, e 83% para o Fenton-escuro, foram atingidas nos ensaios com razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual 1:5.

5.2.3.3 Comparação entre os ensaios de Toxicidade

A Tabela 18 mostra a comparação entre o teste agudo com *Aliivibrio fischeri* e o teste crônico com *Lytechinus variegatus*

Tabela 18 – Valores de CE 50% em diferentes tempos de tratamento para os organismos testes, no Aterrro Controlado de Gericinó. pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5

Tempo (min)	Lixiviado Gericinó (CE 50%)			
	V. fischeri		***L. variegatus***	
	Fenton Escuro	**Fenton Solar**	**Fenton Escuro**	**Fenton Solar**
Bruto	27,0	27,0	27,5	27,5
5	28,1	31,5	30,5	31,3
10	31,2	33,3	37,4	48,4
20	33,2	37,5	51,2	62,1
30	35,3	44,7	61,3	69,5
40	45,9	59,1	74,3	75,6
50	53,6	63,1	77,0	79,3
60	76,5	79,0	83,1	85,0

O valor da CE 50% foi avaliado tanto no teste agudo com *A. fischeri*, quanto no teste crônico com *L. variegatus*, nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Para as amostras testadas nestes ensaios ocorreu a maior sensibilidade nos ensaios utilizando *A. fischeri*. A partir do tempo de 40 minutos, para o lixiviado tratado com o processo Foto-Fenton solar, e exposto *A. fischeri*, a toxicidade ultrapassou os 50%, limite aceitável para os experimentos do trabalho e descrito na

metodologia, item 4.3.5.1. Nos tempos seguintes, 50 e 60 minutos tanto os lixiviados tratados com o Fenton-escuro, quanto o Foto-Fenton solar, obtiveram resultados superiores a 50%. Para os testes realizados com os gametas do ouriço-do-mar, a partir do tempo de 20 minutos pode ser observado, em ambos os tratamentos, Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, resultados superiores a 50%. Tomando-se por base as Figuras 26 e 28, aos 20 minutos também é o momento em que ocorreu a maior diminuição da DQO.

Segundo Clément e Mertin (1995), a maior sensibilidade com *A. fischeri* pode estar sendo causada pela amônia, que na sua forma livre NH_3 é mais tóxica para os organismos procariontes. *L. variegatus* foram menos sensíveis ao teste porque os compostos amoniacais livres inibiram menos a formação dos embriões, neste estudo de caso.

Outro aspecto observado foi a análise de variância entre os testes de toxicidade do aterro de Gramacho, apresentados na Tabela 12, e os testes de toxicidade do aterro de Gericinó, apresentados na Tabela 18. Para analisar a variância entre os tratamentos dos lixiviados em questão, foi utilizado o Test Friedman para toxicidade com *A. fischeri* e o Teste de Tukey para *L. variegatus*.

Para os testes de toxicidade com *A. fischeri*, após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, em Gramacho e Gericinó, não ocorreu diferença significativa ($P<0,05$). Ocorreu diferença significativa, entretanto, entre os testes após o tratamento com o processo Fenton solar, para os lixiviados em questão, após o Teste de Tukey ($P<0,0028$).

5.2.4 Resultados de Metais

As Figuras 33 e 34 correlacionam a concentração dos metais, do lixiviado do Aterro de Gericinó, antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

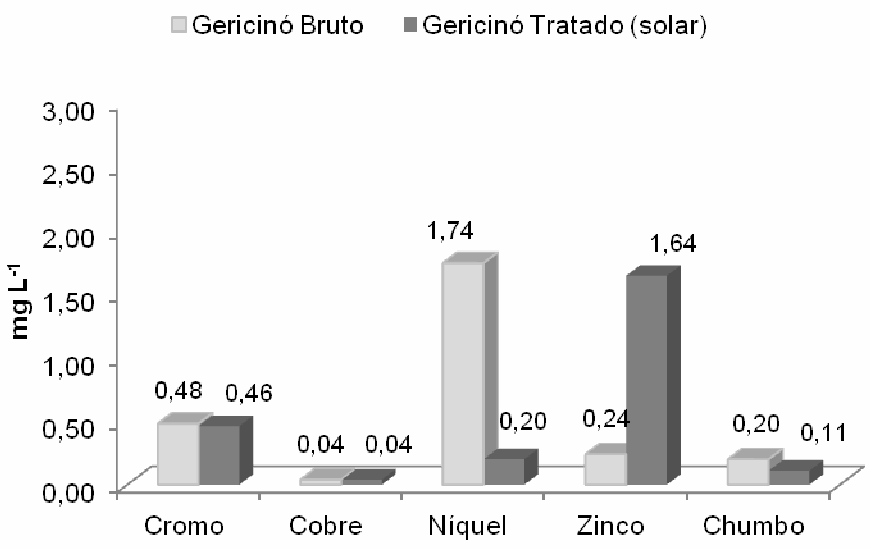


Figura 33 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gericinó antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

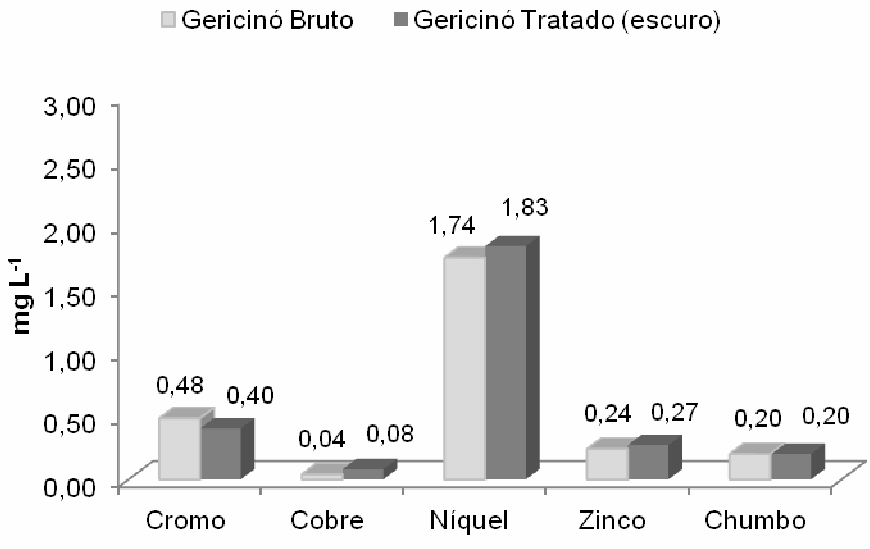


Figura 34 – Concentração de metais no lixiviado do aterro de Gericinó antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, no lixiviado do Aterro Controlado de Gericinó, assim como do aterro de Gramacho, o zinco aumentou significativamente, 583%, embora tivesse se mantido dentro dos limites máximos estabelecidos pela legislação, que é de 5,0 mg/L. O aumento do elemento zinco não interferiu na toxicidade mantendo-se com valores de CE 50% > 50%. Ocorreu a diminuição nas concentrações do elemento níquel e chumbo, respectivamente 88,5% e 45%, da fase líquida. Não houve alteração significativa do metal cromo, que reduziu 4% e do cobre que se manteve constante com 0,04 mg/L. Para estes metais os limites se mantiveram dentro dos valores máximos estabelecidos pela legislação.

Observa-se no gráfico da Figura 34, que após o tratamento com o processo Fenton-escuro, a variação dos metais foi menor do que os resultados apresentados no processo Foto-Fenton solar (Figura 33). O elemento chumbo se manteve constante com 2,0 mg/L, ocorreu pequena variação do elemento níquel, com aumento de 5%, e 12,5% para o elemento zinco. O elemento cobre apresentou 100% de aumento, entretanto todos os valores apresentados neste processo permaneceram dentro do limite máximo estabelecido pela legislação.

5.2.5 Biodegradabilidade Aeróbia

Nesta etapa foi avaliada a biodegradabilidade do lixiviado bruto e tratado do Aterro Controlado de Gericinó, após o tratamento com o Processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, em 60 minutos de reação.

A Figura 35 apresenta o perfil da Biodegradabilidade do lixiviado de Gericinó.

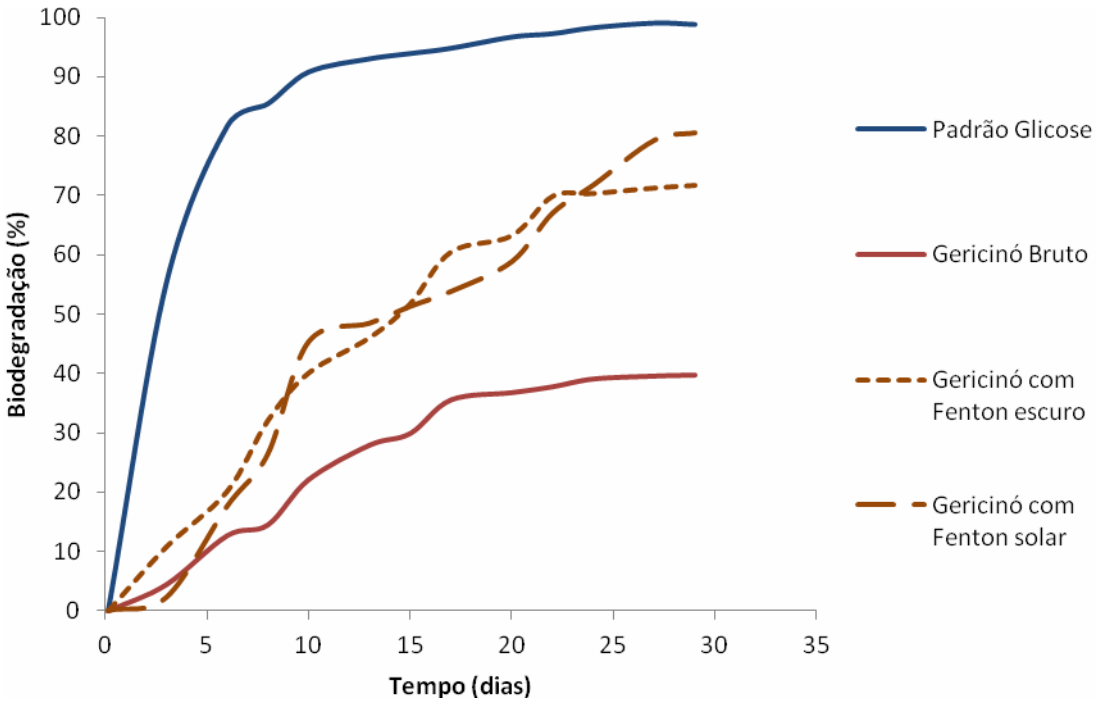


Figura 35– Biodegradabilidade do lixiviado de Gericinó antes e após o tratamento com o Processo Fenton-escuro e solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Observando-se a Tabela 13, a média dos valores encontrados para a razão DBO/DQO é de 0,04, indicando um aterro antigo e provavelmente com baixa biodegradabilidade. Observando o gráfico (Figura 35), conclui-se que o lixiviado bruto de Gericinó possui baixa degradabilidade, em torno de 39%. Após o tratamento com os Processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar esses valores aumentaram para 71% e 79% de biodegradação, respectivamente. Em comparação com a biodegradabilidade do aterro Gramacho, este lixiviado é mais biodegradável.

Ocorre a maior biodegradabilidade nas reações Foto-Fenton solar, pois o processo libera a fração orgânica e biodegradável dos lixiviados (SILVA et al., 2013).

5.3 Lixiviado do Aterro CTR Seropédica

5.3.1 Caracterização físico-química

A Tabela 19 apresenta a caracterização físico-química do lixiviado bruto do aterro CTR Seropédica.

Tabela 19 – Caracterização físico-química do lixiviado do aterro CTR Seropédica

Parâmetros	Seropédica (n=6)		
	Mínimo	**Máximo**	**Média (± DP)**
pH	7,7	7,9	7,8
DQO (mg/L)	1860	1962	1931 (16)
DBO_5 (mg/L)	798	889	863 (9)
Turbidez (NTU)	15	19	18
Cloreto (mg/L)	1530	1610	1597 (20)
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	2104	2231	2185 (17)
Abs (254)	13,5	13,9	13,8
COT (mg/L)	617	674	653 (8)

A relação encontrada entre a DBO/DQO (0,42) aponta para o fato corroborado por Renou et al. (2007), de que aterros recentes mantêm esta relação, em valores a partir de 0,40.

5.3.2 Processo Fenton

5.3.2.1 Etapa Preliminar

A Tabela 20 apresenta o estudo preliminar das melhores condições encontradas na relação Fe^{2+} : H_2O_2 para o Processo Fenton. Foi utilizado o Processo Fenton. Nesta Etapa preliminar, avaliou-se também a redução da toxicidade usando *A. fischeri* como bioindicador.

Os ensaios foram realizados em meio ácido, pH 1,5, em seguida pH 3,0 e 5,0 e foram testadas as relações 1:2, 1:5 e 1:10 de Fe^{2+}:H_2O_2.

Tabela 20 – Estudo preliminar do lixiviado do CTR Seropédica. Ensaios de DQO e toxicidade CE 50% com *A. fischeri*. Tempo de reação= 60 minutos

	pH	Toxicidade – CE 50% (*A.fischeri*)		DQO (mg/L) H_2O_2 (1:1) Relação Fe^{2+} : H_2O_2			
		Bruto	Após o Processo Fenton-escuro	Bruto	1:2	1:5	1:10
Aterro CTR	1,5	33	>50%	1970	1134	1312	1221
	3,0	33	>50%	1970	954	921	988
	5,0	33	>50%	1970	1011	964	1088

Na etapa preliminar verificou-se as melhores condições de eficiência no Processo Fenton-escuro, e que seriam adotadas em seguida no Processo Foto-Fenton solar, toxicidade, metais e Biodegradabilidade.

Após a reação do Fenton-escuro, e com base nos resultados de DQO e toxicidade, os valores obtidos possibilitaram determinar que a melhor relação foi a mesma aplicada anteriormente para os lixiviados dos aterros de Gramacho e Gericinó. Relação Fe^{2+}:H_2O_2 foi de 1:5, com atuação em pH 3,0. A remoção alcançada foi de 53,24% nos valores de DQO.

Nos resultados de toxicidade a CE 50% da amostra bruta era de 33,0% e após 60 minutos do Processo Fenton-escuro o valor final passou para > 50%, indicando a redução da toxicidade. Esta diminuição da toxicidade foi corroborada com os resultados obtidos nos lixiviados dos Aterros de Gramacho e Gericinó.

5.3.2.2 Processo Fenton-escuro

A Figura 36 apresenta a cinética de redução de DQO para o lixiviado CTR Seropédica tratado por processo Fenton-escuro em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 .

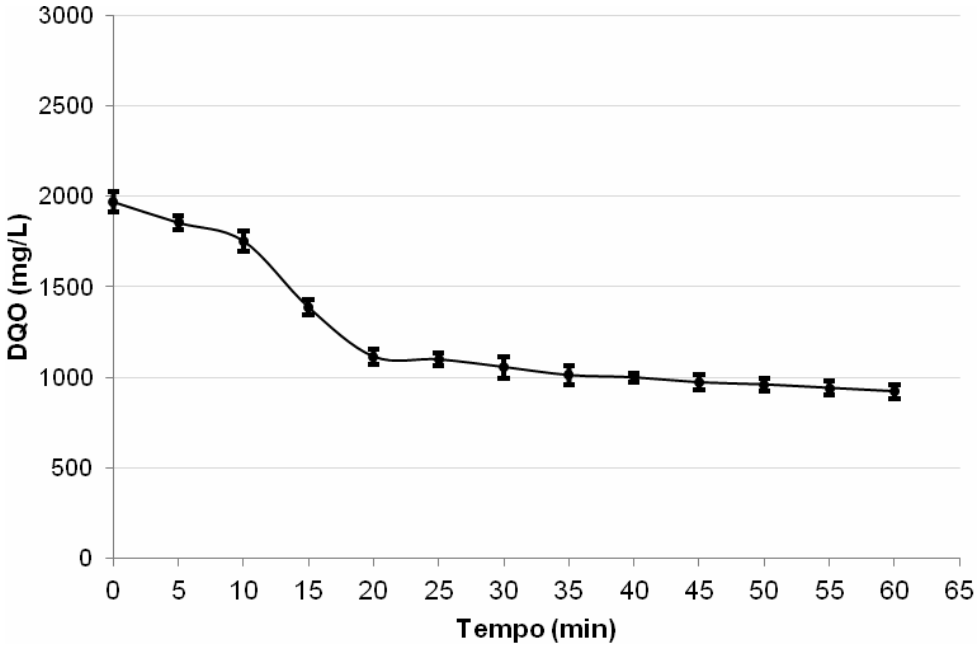


Figura 36 – Curva de decaimento de Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de Seropédica tratado por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

Assim como nos lixiviados dos aterros de Gramacho e Gericinó, aos 20 minutos ocorreu a maior redução da DQO 43,4% de remoção, com DQO de 1114mg/L e aos 60 minutos, remoção final de 53,2%, com DQO final de 921mg/L.

5.3.2.3 Processo Foto-Fenton solar

A Figura 37 apresenta os resultados de DQO do lixiviado do aterro CTR, após o tratamento com o Processo Foto-Fenton solar, frente valores de pH 3,0 e 5,0 e em diferentes razões Fe:H_2O_2.

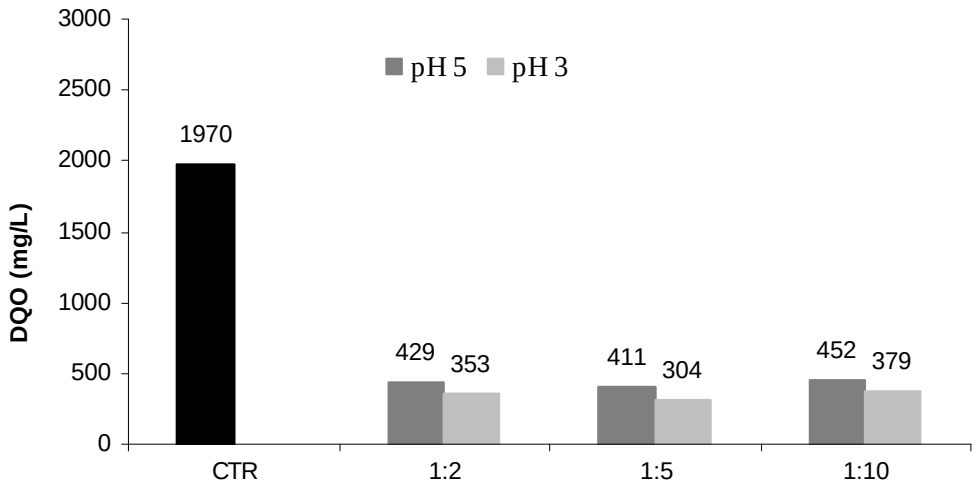


Figura 37 - Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado CTR Seropédica bruto e tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0 e pH=5,0. Tempo de reação= 60 minutos

De maneira análoga aos Aterros de Gramacho e Gericinó, o processo Foto-Fenton solar mostrou-se bastante efetivo na redução da DQO do lixiviado do Aterro CTR. Nos experimentos realizados em presença de radiação UV solar, foi observada também influência significativa da razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2.

As eficiências encontradas foram as mesmas desenvolvidas nos aterros de Gramacho e Gericinó. A maior redução da DQO do lixiviado do aterro CTR ocorreu em pH 3,0 e relação Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5. O valor obtido para a redução da DQO foi de 84,5%.

A Figura 38 apresenta a cinética de redução de DQO para o lixiviado CTR, tratado por processo Foto-Fenton solar em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5.

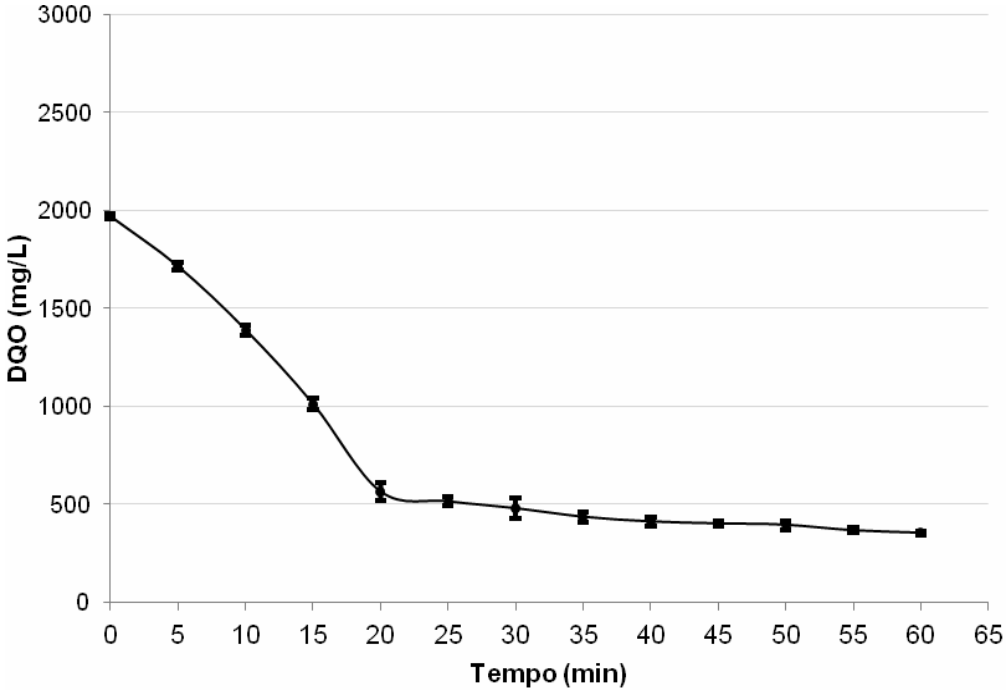


Figura 38 - Demanda Química de Oxigênio do lixiviado de CTR Seropédica tratado por processo Foto-Fenton. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

Conforme foi visto nos gráficos das cinéticas do Aterro de Gramacho e Gericinó (Figuras 20 e 29), a maior intensidade da diminuição da DQO ocorreu em aproximadamente 20 minutos de reação. Em comparação com os resultados obtidos no Processo Fenton-escuro, Figura 37, os valores de DQO apresentados foram mais eficazes.

A Tabela 21 apresenta os resultados dos ensaios de DQO, COT e Abs 254 da amostra bruta e tratada após o Processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

Tabela 21 – Resultados dos parâmetros físico-químicos de DQO, COT e Abs 254 após o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar aplicado no lixiviado do aterro CTR Seropédica

Parâmetro	Amostra		
	Bruto	Tratado Fenton-escuro *	Tratado Fenton solar *
DQO (mg/L)	1970	921	304
COT (mg/L)	674	317	101
Abs (254nm)	13,9	7,9	0,51

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, e tempo de reação= 60 minutos.

Pode ser observado na Tabela 21, que ocorreu a diminuição da absorvância após a degradação com os processos oxidativos Fenton-escuro e solar. Os valores dos parâmetros DQO e COT também sofreram diminuição, respectivamente 84,5% e 85%. Os decréscimos da concentração de matéria orgânica e absorvância foram verificados no Aterro Metropolitano de Gramacho e no Aterro Controlado de Gericinó (Tabelas 10 e 15).

5.3.3 Resultados de Toxicidade

Nos itens 5.3.3.1 e 5.3.3.2 são apresentados os resultados de toxicidade frente ao lixiviado bruto e tratado do Aterro CTR Seropédica.

5.3.3.1 Toxicidade com *Aliivibrio fischeri*

A Tabela 22 apresenta os resultados de toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri* para as amostras brutas e tratadas do lixiviado CTR Seropédica.

Os valores indicam os valores de CE50% com o organismo-teste *A. fischeri.*

Tabela 22 - Valores de CE 50 (%) obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Aliivibrio fischeri* no Aterro CTR Seropédica

	Toxicidade CE 50 (%) Amostra bruta	Toxicidade CE 50 (%) Fenton-escuro*	Toxicidade CE 50 (%) Fenton solar*
Aterro CTR Seropédica	33%	81%	91%

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5, em 60 minutos de teste.

Para o aterro CTR Seropédica, a CE 50% passou de 33% para 81% e 91%, respectivamente após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar. O processo Fenton foi mais favorável na diminuição da toxicidade do aterro CTR Seropédica em comparação com os lixiviados dos aterros de Gramacho e Gericinó.

A Figura 39 apresenta a redução da DQO e da toxicidade para o lixiviado do Aterro CTR tratado pelo processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

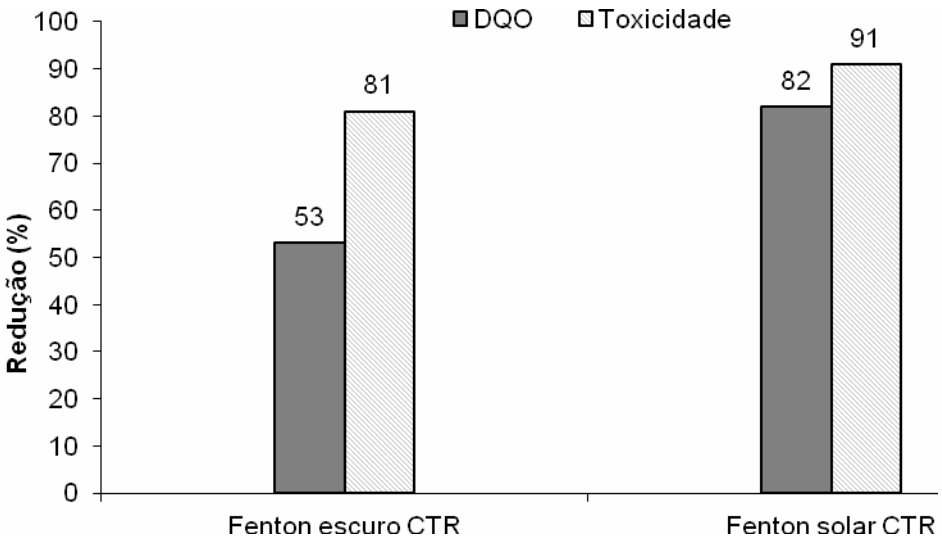


Figura 39 - Redução da DQO e resultados de toxicidade CE 50 (%) utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton solar para o lixiviado CTR. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

O aterro CTR Seropédica é mais recente, apresenta maior biodegradabilidade, corroborada pela razão DBO/DQO, com valor de 0,42. No lixiviado tratado do aterro CTR Seropédica, os melhores resultados obtidos para a

remoção da DQO e aumento da bioluminescência, em relação a amostra bruta do lixiviado, e através dos resultados de CE 50 (%) ocorreram com o Processo Foto-Fenton solar. Para a toxicidade foram obtidos valores de CE 50 (%) de 81% e 91%, para os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, respectivamente. Na DQO os valores atingiram 53% e 82% de remoção, tratados pelos mesmos processos, Fenton-escuro e Foto-Fenton solar. Em comparação com o aterro de Gramacho, que apresenta em sua composição uma significativa concentração de compostos recalcitrantes, alcançou melhores resultados de CE 50 (%), com aumento da bioluminescência nas amostras testadas com *Aliivibrio fisheri*. Em comparação com o aterro de Gericinó, apresentou valores menores de CE 50 (%) embora não tenha apresentado toxicidade, com os resultados de CE50% > 50. Tal fato pode ser atribuído à maior quantidade de compostos biodegradáveis encontrados em aterros mais recentes (ABOOD et al., 2014). Segundo Alberts et al. (2011), a permeabilidade da membrana celular aumenta na presença de compostos que interagem com as proteínas integrais e com as proteínas periféricas aderidas à membrana plasmática, possibilitando desta forma a maior passagem destes compostos para o citosol da célula procarionte.

5.3.3.2 Toxicidade crônica com *Lytechinus variegatus*

A Tabela 23 mostra as eficiências na redução da toxicidade, após 60 minutos de tratamento.

Após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar os valores de CE50 foram superiores a 50%, indicando a diminuição da toxicidade em ambas as amostras tratadas.

Tabela 23 – Valores de CE 50 (%) obtidos nos ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Lytechinus variegatus* no lixiviado do Aterro CTR Seropédica

	Toxicidade CE 50 (%) Amostra bruta	**Toxicidade CE 50 (%) Fenton-escuro ***	**Toxicidade CE 50 (%) Fenton solar ***
Aterro CTR Seropédica	31,3%	76,4%	91%

* Condições: pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 e tempo de reação= 60 minutos.

As melhores eficiências quanto a diminuição da toxicidade foram obtidas no tratamento com o processo Foto-Fenton solar, para todos os aterros em estudo. Os embriões de *L. variegatus* mostraram-se menos afetados morfologicamente, e por conseqüência apresentaram menor toxicidade. Ressalta-se que houve diferença significativa nos resultados da CE 50 (%), para o processo Fenton-escuro do lixiviado do aterro de Gericinó (83%) em comparação com o lixiviado do Aterro de Gramacho (51%) e o lixiviado do Aterro Seropédica (76,4%). Para o processo Foto-Fenton solar, o lixiviado CTR obteve CE 50 (%) de 91%, demostrando a maior eficiência do processo no tratamento do lixiviado

As Figuras 40 e 41 correlacionam a toxicidade dos embriões das amostras nas diferentes razões mássicas Fe^{2+}:H_2O_2 1:2, 1:5 e 1:10 após os tratamentos oxidativos do lixiviado do aterro CTR Seropédica.

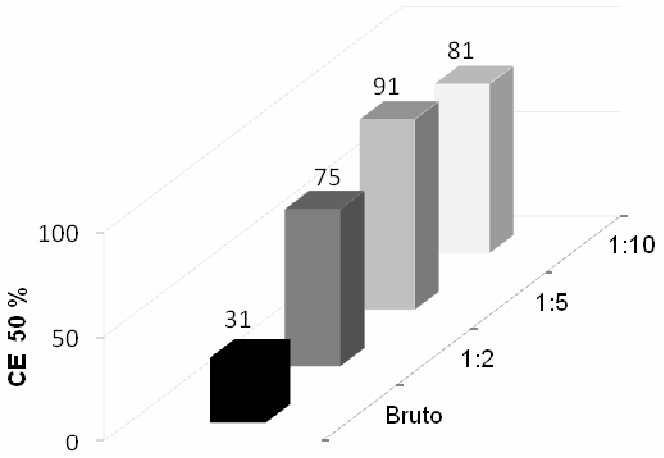


Figura 40 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado CTR Seropédica bruto e tratado pelo processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos

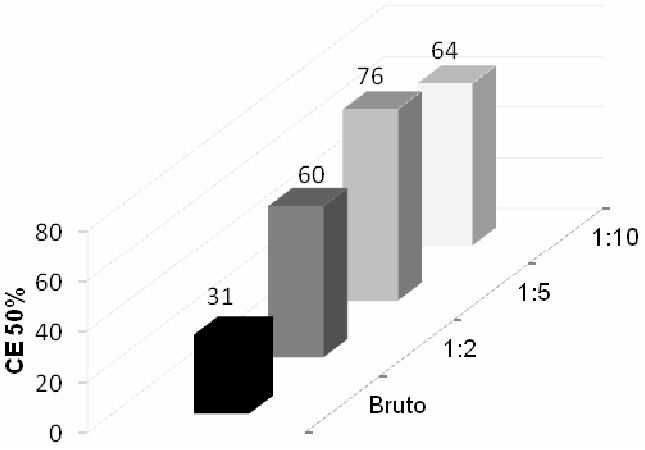


Figura 41 – Correlação da toxicidade crônica do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* no lixiviado CTR Seropédica bruto e tratado pelo processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:2, 1:5 e 1:10. Tempo de reação= 60 minutos

A influência da razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 foi verificada da mesma forma que com os lixiviados dos Aterros de Gramacho e Gericinó, nos testes de toxicidade com *Lytechinus variegatus.* Analisando os gráficos das Figuras 40 e 41 foi possível determinar que as maiores diminuições de toxicidade foram atingidas nos ensaios com razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual 1:5. O Aterro CTR Seropédica apresentou menor eficiência que o Aterro de Gericinó, pois contém compostos com maior biodegradabilidade, e que podem estar associado à presença de grupos fosfatados.

5.3.3.3 Comparação entre os ensaios de Toxicidade

A Tabela 24 mostra a comparação entre o teste agudo com *Aliivibrio fischeri* e o teste crônico com *Lytechinus variegatus*

Tabela 24 – Valores de CE 50% em diferentes tempos de tratamento para os organismos testes, no Aterrro Seropédica. pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5

Tempo (min)	Lixiviado CTR Seropédica (CE 50%)			
	A. fischeri		*L. variegatus*	
	Fenton Escuro	Fenton Solar	Fenton Escuro	Fenton Solar
Bruto	33,2	33,2	31,3	31,3
5	35,1	36,5	32,5	33,4
10	41,0	43,4	35,5	49,0
20	54,3	57,1	40,0	56,7
30	56,1	59,9	49,4	67,7
40	66,0	79,2	61,8	84,5
50	69,3	83,3	65,9	88,1
60	81,2	91,5	76,4	91,0

Os resultados de CE 50% foram avaliados tanto no teste agudo com *A. fischeri*, quanto no teste crônico com *L. variegatus*, nos tempos iniciais de 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Diferentemente dos lixiviados dos aterros de Gramacho e Gericinó, a maior sensibilidade dos ensaios foi associada aos testes crônicos com o ouriço-do-mar, para a comparação com este estudo de caso, e especificamente com estas amostras.

Para os testes de toxicidade com *A. fischeri*, após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, não ocorreu diferença significativa ($P<0,05$) entre os lixiviados dos Aterros de Gramacho, Gericinó e Seropédica. Para os testes de toxicidade com o ouriço-do-mar *L. variegatus* só ocorreu diferença significativa entre o lixiviado dos Aterros Municipal de Gramacho e o Aterro de Seropédica, para os demais testes de toxicidade não ocorreu diferença significativa, após o Teste de Tukey.

5.3.4 Resultados de Metais

As Figuras 42 e 43 correlacionam a concentração dos metais do lixiviado do Aterro CTR Seropédica, antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar.

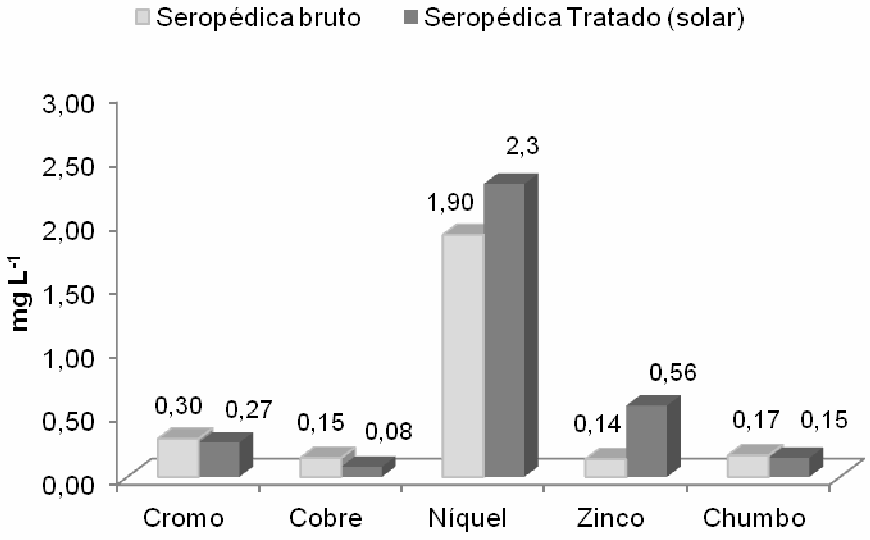


Figura 42 – Concentração de metais no lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

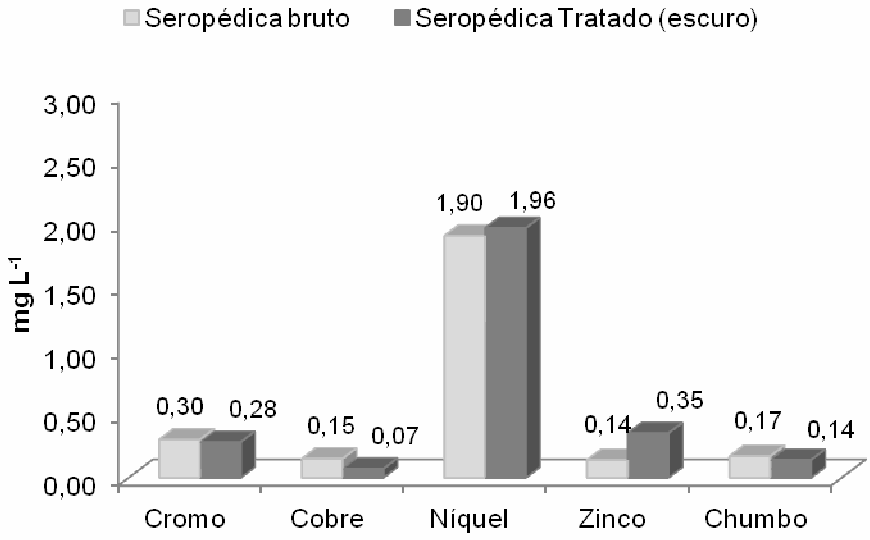


Figura 43 – Concentração de metais no lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, no lixiviado do Aterro CTR Seropédica, os metais cromo, chumbo e cobre diminuíram as concentrações em 10%, 11% e 46%, respectivamente. Os elementos níquel e zinco aumentaram as concentrações em 17% e 75%, respectivamente. O aumento da disponibilidade do zinco no lixiviado pelo processo Foto-Fenton solar é similar ao observado nos lixiviados dos Aterros de Gramacho e Gericinó (Figuras 24 e 33), que embora tenham aumentado a disponibilidade no meio, ainda encontram-se dentro do limite máximo estabelecido pela legislação, que é de 5,0 mg/L. O elemento níquel ultrapassou o limite máximo estabelecido pela legislação, que é de 2,0 mg/L. Em todos os aterros estudados ocorreu um aumento expressivo do elemento zinco, entretanto os ensaios de toxicidade da bactéria marinha *Aliivibrio fischeri* e do ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* permaneceram com valores de CE 50% > 50, indicando a diminuição da toxicidade. O acréscimo na disponibilidade do elemento zinco funciona beneficiando os vários processos metabólicos dos procariontes (bactérias), incluindo a manutenção e estabilização do citoesqueleto e da membrana plasmática, fato que justifica os efeitos inibitórios da toxicidade junto ao tratamento com o processo Fenton. No seres eucariontes, por exemplo, o ouriço-do-mar em estudo, o elemento zinco apóia o crescimento e o desenvolvimento ontogenético destes seres.

Após o tratamento com o processo Fenton-escuro, pode ser observado na Figura 43, que os metais cromo, chumbo e cobre diminuíram as suas concentrações em 6,6%, 21,4% e 114%. O metal níquel aumentou 3% e o zinco aumentou 60%, corroborando com as variações dos resultados apresentados nos lixiviados dos aterros estudados anteriormente. Todos os resultados estão dentro dos limites da legislação.

5.3.5 Biodegradabilidade Aeróbia

Nesta etapa foi avaliada a biodegradabilidade do lixiviado bruto e tratado do Aterro CTR Seropédica, após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, em 60 minutos de reação.

A Figura 44 apresenta o perfil da biodegradabilidade aeróbia do lixiviado CTR Seropédica.

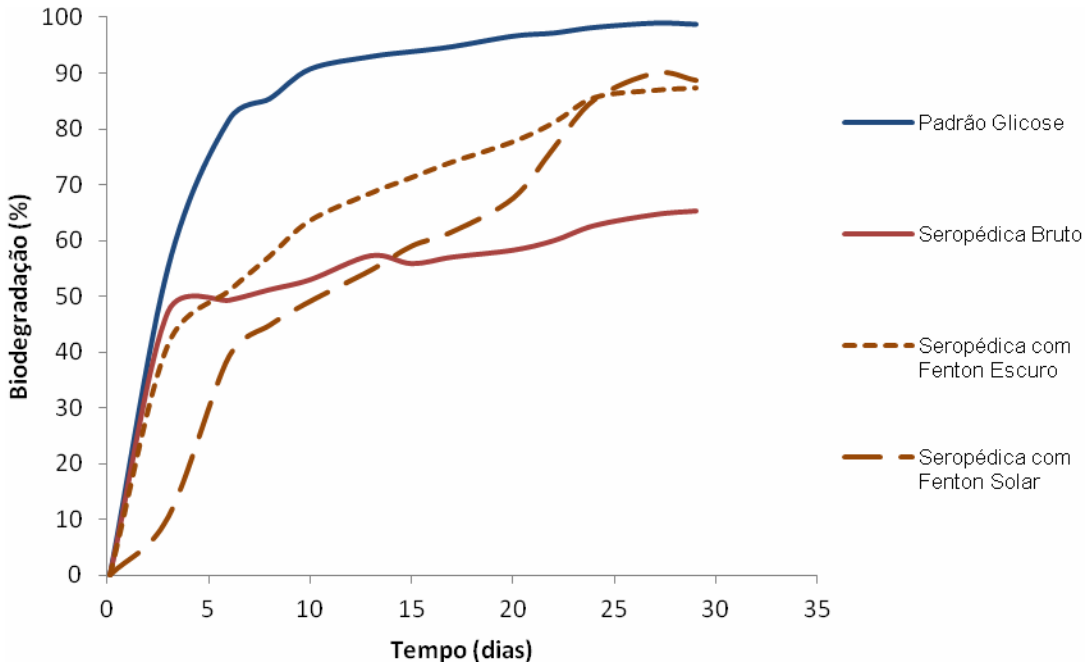


Figura 44– Biodegradabilidade do lixiviado do aterro CTR Seropédica antes e após o tratamento com o processo Fenton-escuro e Foto-Fenton solar. Amostra oriunda do ensaio nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5 e tempo de reação= 60 minutos

Observando o gráfico (Figura 44), conclui-se que o lixiviado bruto CTR Seropédica possui baixa biodegradabilidade, em torno de 60%, entretanto bem maior que os anteriores. Após o tratamento com os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar esses valores aumentaram para 85 e 87% de biodegradação, respectivamente.

5.4 Comparação dos diferentes aterros

Na Tabela 25 encontram-se os valores da amplitude dos resultados dos parâmetros COT, DQO, absorvância 254, DBO_5, nitrogênio amoniacal, biodegradabilidade, determinação dos metais e os ensaios de toxicidade aguda com *A. fischeri e L. variegatus* realizados nos lixiviados dos três aterros: Aterro Metropolitano de Gramacho, Aterro controlado de Gericinó e Aterro CTR Seropédica. A biodegradabilidade aeróbia dos lixiviados e os ensaios de toxicidade foram os indicativos deste trabalho.

Tabela 25 – Resumo de todos os experimentos realizados neste trabalho

Aterro	Análise		Bruto*	Tratado pelo processo Fenton-escuro												Tratado pelo processo Foto-Fenton solar											
				5’	10’	15’	20’	25’	30’	35’	40’	45’	50’	55’	60’	5’	10’	15’	20’	25’	30’	35’	40’	45’	50’	55’	60’
Gramacho	DQO		2540	2498	2337	2223	2155	2146	2139	2122	2100	2092	2084	2077	2050	2390	2054	1512	883	788	735	698	660	625	588	571	552
	Toxicidade *A.fischeri*		13,1	14,4	18,5	-	25,2	-	27,3	-	31,7	-	43,1	-	54,0	17,0	23,4	-	35,1	-	37,3	-	43,9	-	49,9	-	59,3
	Tox. *L. variegatus*		15,0	15,8	20,1	-	29,7	-	31,3	-	33,8	-	37,0	-	51,3	17,3	23,3	-	36,6	-	40,1	-	45,4	-	50,3	-	63,0
	DBO_5		54,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Abs 254		24,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,21
	Metais	Cr	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55
		Cu	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
		Ni	2,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,82
		Zn	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26
		Pb	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
	Biodegradação (%)		25												56												65
	COT		967,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	688,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	186,0
	$N\text{-}NH_3$		3590	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gericinó	DQO		1392	1214	1117	971	712	705	697	689	680	663	647	625	606	1270	1078	805	204	200	198	191	186	180	175	169	164
	Tox. *A.fischeri*		27,0	28,1	31,2	-	33,2	-	35,3	-	45,9	-	53,6	-	76,5	31,5	33,3	-	37,5	-	44,7	-	59,1	-	63,1	-	79,0
	Tox. *L. variegatus*		27,5	30,5	37,4	-	51,2	-	61,3	-	74,3	-	77,0	-	83,1	31,3	48,4	-	62,1	-	69,5	-	75,6	-	79,3	-	85,0
	DBO_5		69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Abs 254		10,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29
	Metais	Cr	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,46
		Cu	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04
		Ni	1,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20
		Zn	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,64
		Pb	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11
	Biodegradação (%)		39												71												79
	COT		494,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	212	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	58,6
	$N\text{-}NH_3$		1820	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CTR Seropédica	DQO		1970	1855	1754	1387	1114	1098	1056	1011	998	971	959	940	921	1715	1391	1012	564	514	479	435	411	401	394	366	353
	Toxicidade *A.fischeri*		33,2	35,1	41,0	-	54,3	-	56,1	-	66,0	-	69,3	-	81,2	36,5	43,4	-	57,1	-	59,9	-	79,2	-	83,3	-	91,5
	Tox. *L. variegatus*		31,3	32,5	35,5	-	40,0	-	49,4	-	61,8	-	65,9	-	76,4	33,4	49,0	-	56,7	-	67,7	-	84,5	-	88,1	-	91,0
	DBO_5		798	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Abs 254		13,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51
	Metais	Cr	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27
		Cu	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08
		Ni	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,30
		Zn	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,56
		Pb	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15
	Biodegradação (%)		65												85												87
	COT		674	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	317												101
	$N\text{-}NH_3$		2231	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Os tratamentos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar seguiram a relação ótima 1:5 de Fe^{2+}:H_2O_2, pH 3,0. Resultados de Toxicidade expressos em CE50 (%) e resultados de biodegradabilidade em (%). Os demais parâmetros, exceto Abs254, expresso em mg/L.

De acordo com a Tabela 25, pode ser observado nos ensaios realizados com os lixiviados do Aterro Metropolitano de Gramacho, Aterro Controlado de Gericinó e Aterro CTR Seropédica, que os maiores percentuais de remoção da matéria orgânica, aumento da biodegradabilidade e diminuição da toxicidade ocorreram após o uso do processo Foto-Fenton solar, entretanto cabe ressaltar que a redução da toxicidade foi menor que a redução dos outros parâmetros avaliados.

A biodegradabilidade aumentou na medida em que diminuíram as idades dos aterros, 65%, 79% e 87%, respectivamente. A redução da matéria orgânica atingiu as remoções de 80%, 88% e 85% para COT e 78%, 88% e 84% para a DQO, respectivamente para os lixiviados estudados. A diminuição da toxicidade, 59%, 79%, 81% e 63%, 85% e 91%, respectivamente para *A. fischeri* e *L. variegatus*, para os aterros de Gramacho, Gericinó e CTR.

Conforme discutido neste trabalho, o processo Foto-Fenton solar foi bem mais efetivo para tratamento dos lixiviados de diferentes aterros sanitários, quando comparado com o processo Fenton-escuro. Esse resultado é vantajoso, considerando que todos os aterros investigados estão localizados no Estado do Rio de Janeiro, cujas condições climáticas são extremamente favoráveis à presença de sol em praticamente todas as estações do ano.

5.5 Comparação entre os principais resultados obtidos na degradação da matéria orgânica com os três lixiviados estudados

As Figuras 45 e 46 apresentam o perfil cinético das eficiências de reduções da DQO para os lixiviados dos Aterros de Gericinó, Gramacho e Seropédica, para os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar, respectivamente.

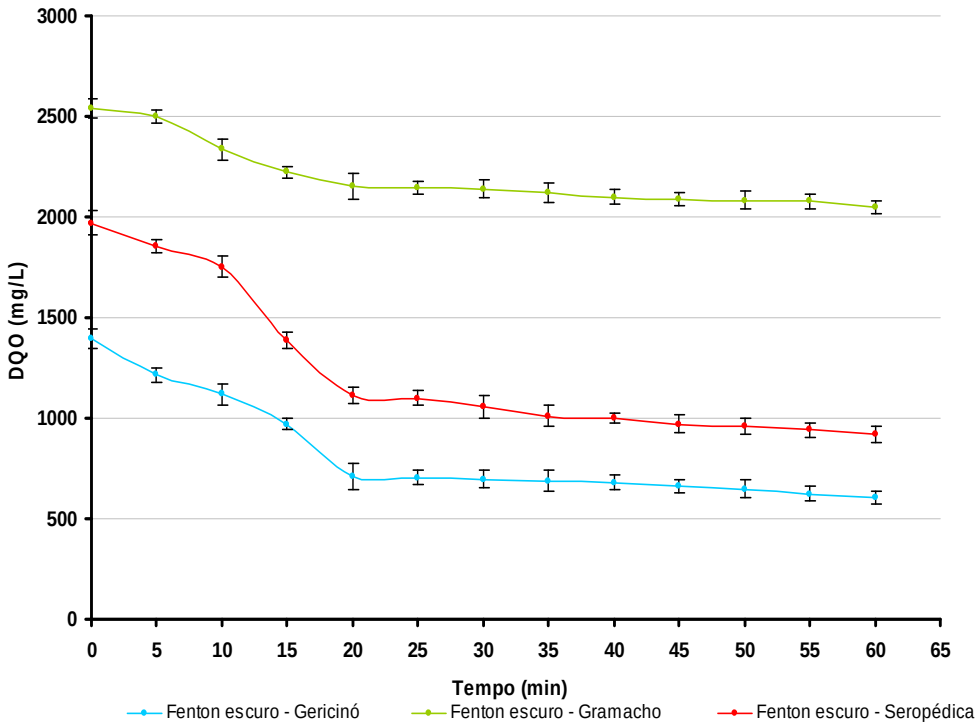


Figura 45 - Demanda Química de Oxigênio dos lixiviados dos Aterros de Gericinó, Gramacho e CTR Seropédica, tratados por processo Fenton-escuro. Amostra oriunda dos ensaios nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

A Figura 45 apresenta a cinética de redução da DQO para os lixiviados de Gericinó, Gramacho e CTR, tratados por processo Foto-escuro em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5. Ocorreu a maior redução da DQO em aproximadamente 20 minutos de reação para os três lixiviados, após este período, não foram alcançadas remoções significativas. Para o Aterro Municipal de Gramacho a DQO diminuiu 19%, passando de 2540 mg/L para 2050 mg/L, assim como ocorreu também a diminuição de 28% do COT (Tabela 10). Nos lixiviados dos Aterros de Gericinó e Seropédica, a DQO passou de 1392 mg/L para 606 mg/L, representando 56% de remoção; e 1970 mg/L para 921 mg/L, representando 53% de remoção, respectivamente. Fato similar com a análise de COT com diminuições de 57% e 52%, respectivamente para os lixiviados de Gericinó e Seropédica (Tabelas 15 e 21).

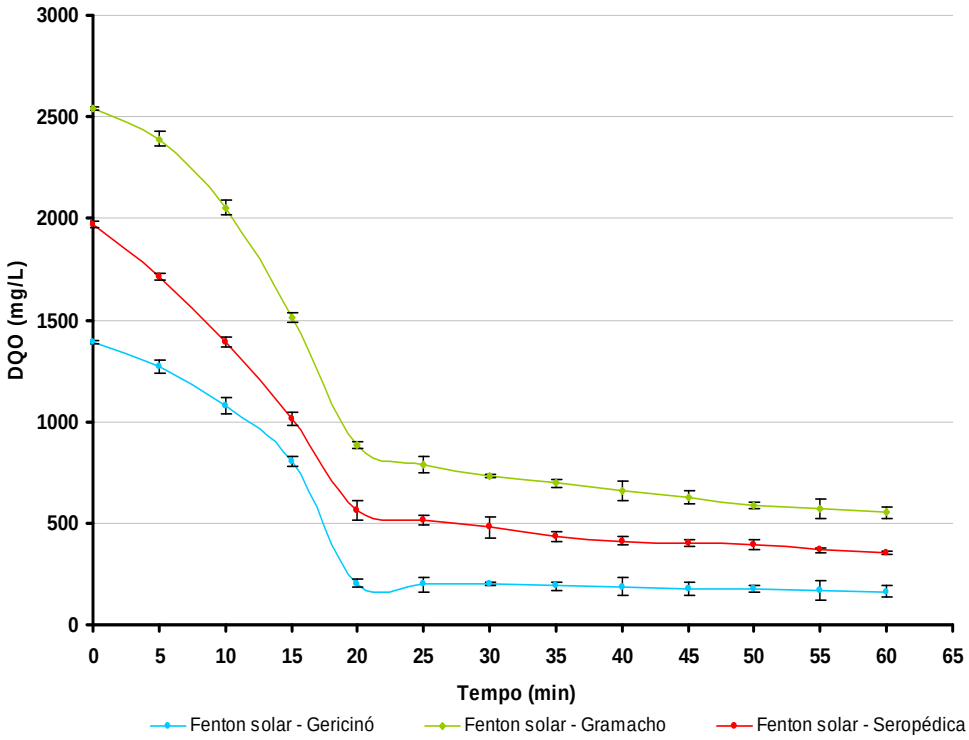


Figura 46 - Demanda Química de Oxigênio dos lixiviados dos Aterros de Gericinó, Gramacho e CTR Seropédica, tratados por processo Foto-Fenton solar. Amostras oriundas dos ensaios nas condições: pH=3,0; Fe^{2+}:H_2O_2= 1:5

A Figura 46 apresenta a cinética de redução da DQO para os lixiviados de Gericinó, Gramacho e CTR, tratados por processo Foto-Fenton solar em pH 3,0 e razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:5 . Pode-se observar uma maior redução de DQO em aproximadamente 20 minutos de reação para os três lixiviados, após este período, não são alcançadas remoções significativas, resultado similar ao processo Fenton-escuro. Contudo, os valores de DQO final foram bem menores daqueles obtidos com o processo Fenton-escuro, como já discutido anteriormente. Para o Aterro Municipal de Gramacho a DQO diminuiu 78%, passando de 2540 mg/L para 552 mg/L, assim como ocorreu também a diminuição de 80% do COT (Tabela 10). Nos lixiviados dos Aterros de Gericinó e Seropédica, a DQO passou de 1392 mg/L para 164 mg/L, representando 88% de remoção; e 1970 mg/L para 304 mg/L, representando 84% de remoção, respectivamente. Fato similar com a análise de COT com diminuições de 88% e 85%, respectivamente para os lixiviados de Gericinó e Seropédica (Tabelas 15 e 21).

5.6 Processos cinéticos dos lixiviados dos Aterros de Gramacho, Gericinó e CTR Seropédica nas reações da DQO pelos tempos

Ocorreu o monitoramento contínuo da DQO nos experimentos dos três lixiviados em estudo, em até 60 minutos, após a aplicação dos processos Fenton e Foto-Fenton solar. Para o cálculo dos processos cinéticos foi utilizado o ajuste de Primeira Ordem (Equações 11 – 14).

Na Tabela 26 encontram-se os resultados dos valores das constantes de Primeira Ordem das cinéticas da DQO dos lixiviados dos Aterros de Gramacho, Gericinó e CTR Seropédica.

Tabela 26 – Constantes de Primeira Ordem das cinéticas de DQO dos Aterros de Gramacho, Gericinó e CTR Seropédica

Ajuste de Primeira Ordem				
	Fenton-escuro		**Foto-Fenton solar**	
	K (min^{-1})	**R^2**	**K (min^{-1})**	**R^2**
Aterro de Gramacho	0,009	0,97	0,05	0,88
Aterro de Gericinó	0,03	0,94	0,09	0,74
Aterro de Seropédica	0,03	0,91	0,06	0,92

No processo Fenton-escuro as velocidades das cinéticas das reações foram menores que as encontradas no processo Foto-Fenton solar, com K (min^{-1}) de 0,009; 0,03; e 0,03, respectivamente para os lixiviados dos Aterros de Gramacho, Gericinó e Seropédica; enquanto no processo Foto-Fenton solar, para a mesma constante, os valores foram de 0,05; 0,09 e 0,06 para os mesmos lixiviados estudados.

Segundo Zhang et al. (2006), para uma DQO inicial de 1000 mg/L foi encontrado K (min^{-1}) de 0,07 e R^2 de 0,91; dados similares foram encontrados para o lixiviado do Aterro CTR Seropédica, que para a DQO de 1392 mg/L apresentou K (min^{-1}) de 0,06 e R^2 0,92., no processo Foto-Fenton solar. Para uma DQO de 2000 mg/L o autor encontrou K (min^{-1}) de 0,03 e R^2 de 0,77; dados similares foram

encontrados para o lixiviado do Aterro de Gericinó, que para DQO de 1970 mg/L apresentou K (min $^{-1}$) de 0,09 e R^2 0,74. Para uma DQO de 3000 mg/L o autor encontrou K (min $^{-1}$) de 0,03 e R^2 0,89; dados similares foram encontrados para o lixiviado do Aterro de Gramacho, que para DQO de 2540 mg/L apresentou K (min $^{-1}$) de 0,05 e R^2 0,88.

As velocidades das cinéticas das reações no Aterro de Gramacho foram menores que as dos Aterros de Gericinó e CTR Seropédica, tanto no processo Fenton-escuro, quanto no processo Foto-Fenton solar. Esse fato se deve aos tipos de resíduos recebidos por este aterro, que diferentemente dos demais recebeu resíduo de origem industrial, resultando em um lixiviado com a DQO mais recalcitrante e de difícil degradação. Nos Aterros de Gericinó e CTR Seropédica as velocidades das cinéticas das reações foram idênticas, para o processo Fenton-escuro, e com pequena variação para o processo Foto-Fenton solar, com K (min $^{-1}$) de 0,09 e K (min $^{-1}$) de 0,06, respectivamente. Esse fato ocorreu devido a similaridade dos tipos de resíduos recebidos, por estes aterros estudados.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo revelaram que os processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar são promissores no tratamento dos lixiviados dos três aterros em estudo.

- As variáveis avaliadas (pH, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de sulfato ferroso) nos experimentos dos processos Fenton-escuro e Foto-Fenton solar mostraram maior eficiência em pH 3,0 e com razão mássica Fe^{2+}:H_2O_2 de 1:5. Essa razão foi aplicada no tratamento dos lixiviados dos aterros investigados.

- Os organismos-teste foram sensíveis às amostras dos lixiviados, com isso podem ser considerados bioindicadores de toxicidade de lixiviados de aterros sanitários. Foi possível observar a redução da toxicidade aguda com *Aliivibrio fischeri*, e crônica com *Lytechinus variegatus*, o que indica que um tratamento biológico seja aplicável posteriormente.

- Observou-se que o efeito tóxico para *A. fischeri*, nos tempos intermediários de tratamento com os processos Fenton, foi maior do que os efeitos causados em *L. variegatus*, demostrando a importância de se trabalhar com diferentes organismos-teste representativos e de diferentes níveis tróficos.

- Os resultados deste estudo demostraram que as concentrações médias de cromo, cobre, níquel, zinco e chumbo encontram-se dentro dos limites máximos estabelecidos pelo CONAMA Resolução nº. 430/2011, para os lixiviados de Gericinó e CTR Seropédica. No lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho o metal níquel, no lixiviado bruto, ultrapassou em 27% o valor máximo estabelecido pela legislação, que é de 2,0 mg/L. Os restantes dos metais investigados para este aterro encontram-se dentro dos limites máximos toleráveis da referida Resolução. Após o tratamento com os processos Fenton ocorreram variações nas concentrações finais dos metais dosados, com diminuição das concentrações para o cromo e para o cobre e aumento das concentrações para o níquel e zinco em todos os lixiviados dos aterros investigados. A concentração do chumbo permaneceu estável nos aterros de Gramacho e Gerecinó e diminuiu no aterro CTR Seropédica.

- A maior biodegradabilidade dos lixiviados dos aterros investigados ocorreu após o tratamento com o processo Foto-Fenton solar, 65%, 79% e 87%, para o

lixiviado do aterro de Gramacho, aterro de Gericinó e CTR Seropédica, respectivamente. Embora tenham ocorridas as remoções mais significativas com o processo Foto-Fenton solar, os resultados obtidos com o processo Fenton-escuro, 56%, 71% e 85%, também demonstraram a eficiência do processo. O aterro CTR Seropédica, que é o mais recente, obteve a maior biodegradabilidade, pelas características que apresenta, como o tempo de operação, e a fase de degradação microbiológica em que se encontra, seguido pelo Aterro Controlado de Gericinó e o Aterro Metropolitano de Gramacho.

- Após a investigação da relação DBO/DQO, 0,02 e 0,04 para o Aterro Metropolitano de Gramacho e para o Aterro Controlado de Gericinó, respectivamente, é possível afirmar que se tratam de aterros antigos. No aterro CTR Seropédica, essa relação é de 0,42, mostrando que tem características de um aterro recente. Com todos os resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que lixiviados de aterros recentes são mais biodegradáveis, enquanto que os de aterros antigos apresentam menor biodegradabilidade. Neste estudo, comparando-se os dois aterros antigos, Gramacho e Gericinó, as maiores remoções de matéria orgânica e redução da toxicidade ocorreram para o Aterro Controlado de Gericinó, com 88% para COT e DQO, após tratamento com o processo Foto-Fenton solar. No Aterro Metropolitano de Gramacho esses valores foram 80% e 78%, para COT e DQO, respectivamente.

- Embora os processos avaliados (Fenton-escuro e Foto-Fenton solar) tenham apresentado boas eficiências de tratamento, comparativamente o processo Foto-Fenton solar se mostrou mais eficiente na redução do COT, DQO, biodegradabilidade e toxicidade, indicando a importância da radiação UV solar na degradação da matéria orgânica recalcitrante dos lixiviados estudados.

7. RECOMENDAÇÕES

- Para melhor avaliação dos resultados deste estudo, recomenda-se a identificação dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados por cromatografia gasosa CG/EM. A identificação poderá gerar um banco de dados para contribuir futuramente com novos processos de tratamentos;

- Investigar a influência da amônia na toxicidade dos micro-organismos envolvidos na decomposição dos lixiviados, por exemplo, a bactéria *Klebsiella*, que é representativa nos lixiviados de aterros sanitários e no lodo de estações de tratamento, e pode ser utilizada como organismo-teste experimental bioluminescente. Na indústria já pode ser encontrada como um organismo geneticamente modificado e que emite luz;

- Avaliar o uso de novas tecnologias, para o tratamento de lixiviados, como forma de minimizar os impactos no meio ambiente.

8. REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1985), Norma NBR 8849/ 1985. *Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos – Procedimento*, ABNT/CB-02 Construção Civil.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992), Norma NBR 8419/ 1992. *Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos*.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2012), Norma NBR 15411/ 2012. *Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão de luz de Vibrio fischeri (ensaio bactéria luminescente) Parte 1: Método utilizando bactérias recém-cultivadas.*

ABNT NBR 15350. Brazilian Association of Technical Standards. *Aquatic ecotoxicology - Chronic toxicity short time test- Test method with sea urchin (Echinodermata: Echinoidea)*, 2006.

APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. New York: 21th ed., 2005.

ABOOD, A.R., BAO, J., DU, J., ZHENG, D., LUO, Y. Non- biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. *Waste Management* 34 (2014), p.439 – 447.

ALATON, I.A. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. *Journal of Environmental Management*, v. 82, n. 2, p. 145-154, 2007.

ALBERTS, B., BRAY, D., HOPKIN, K., JOHNSON, A.; LEWIS, J., RAFF, M., ROBERTS, K., WALTER, P. *Fundamentos da Biologia Celular*. 3ª Edição. Editora Artmed, 2011.

AMADOR, E.S. *Baía de Guanabara – Ocupação Histórica e avaliação Ambiental*. Ed. Interciência, 490 p., Rio de Janeiro, 2013.

AMARAL, M.C.S., FERREIRA, C.F.A., LANGE, L.C., AQUINO, S.F., Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. *Eng. Sanit. Ambient.,* Artigo Técnico, vol.13, nº1, p. 38- 45, jan/mar 2008.

ANDREOTTOLA, G., OLIVEIRA, E.L.DE., FOLADORI, P., DALLAGO, L., PETERLINI, R., CADONNA, M. Método respirométrico para o monitoramento de processos biológicos, *Artigo Técnico - Engenharia sanitária ambiental*, vol.10, n.1, jan./mar. 2005, p.14-23.

ARAUJO, F. V. F. *Estudo do Processo Fenton Heterogêneo utilizando Hamatita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*, Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. RJ, 2008.

BACKHAUS, T. et al. Toxicity testing with *Vibrio fischeri*: a comparison between the long term (24h) and the short term (30min) bioassay. *Chemosphere***,** Germany, v.35, n. 12, p. 2925- 2938, 1997.

BANDARA, J., PULGARIN, C., PERINGER, P., KIWI, P., *Journal Photochem. Photobiol. A,* 111, 253, 1997.

BENNEDSEN, A.R., KRISCHKER, A., JORGENSEN, T.H., SOGAARD, E.G. Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton´s reagent using different chelating agents, *Journal of Hazardous Materials*, 199- 200 (2012), 128 – 134.

BILA, D. M. *Aplicação de Processos Combinados no Tratamento do Chorume,* Rio de Janeiro, XIV, 95p., Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, M.Sc., Engenharia Química, 2000.

BÖTTGER, S.A., MCCLINTOCK, J.B. The effects of organic and inorganic phosphates on fertilization and early development of the sea urchin Lytechinus variegatus (Echinodermata: Echinoidea). *Comp. Biochem. Physiol.* C 129, 307–315, 2001.

BÖTTGER, S.A., MCCLINTOCK J.B. The effects of chronic inorganic phosphate exposure on bactericidal activity of the coelomic fluid of the sea urchin *Lytechinus variegates* (Lamarck) (Echinodermatha: Echinoidea). *Comp. Biochem. Physiol.* C 150 3944, 2009.

BRIGDA, R.J., *Chem. Eng. Prog., 12, 62, 1995.*

BULC, T.G. Long term performance of a constructed wetland for landfill leachate treatment. *Ecological Engineering 26* (2006), p.365-374.

CAMPOS, J. C.; MOURA, D.; COSTA, A. P.; YOKOYAMA, L.; ARAUJO, F. V. F.; CAMMAROTA, M. C. et al. Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health*, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 48, n. 9, p. 1105-1113, 2013.

CASTILHO JR. (org.). 2006. *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d´água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários.* PROSAB 4., Ed. Sermograf. Petropolis.

CASSANO, D., ZAPATA, A., BRUNETTI, G., DI IACONI, C., OLLER, I., MALATO, S., MASCOLO, G., Comparison of several combined/ integrated biological- AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal* 172, p. 250- 257, 2011.

CELERE, M.S., OLIVEIRA, A.S., TREVILATO, T.M.B., SEGURA-MUÑOZ, S.I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública, *Cad. Saúde Pública,*23 (4): p.939-947, Rio de Janeiro, abril, 2007.

CETESB. *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos.* São Paulo, 1990.17p.

CHARLET, P. *Landfill Leachate Treatment*, report #: R&DWW001/1999, White Martins, 1999.

CHEN, H., WENG, S., LIN, J. Identification and Analysis of the sap Genes from *Vibrio fischeri* Belonging to the ATP-Binding Cassette Gene Family Required for Peptide Transport and Resistance to Antimicrobial Peptides*, Biochemical and Biophysical Research Communications* 269, 743-748 (2000).

CLÉMENT, B., MERTIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *The Science of the Total Environment*, v. 170, p. 71–79, 1995.

COELHO, M. G., SANTOS, L. P., SANTOS, C. L. dos, ANDRADE, S. M. A. de. Utilização de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil. XXVIII

CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, Cancun, México, 27 al 31 de octubre, 2002.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. Resolução Nº. 430, de 16 de maio de 2011.

Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB), Aterro Sanitário: Relatório Final. 25 de setembro, 2009.

Companhia Municipal de Limpeza Urbana (COMLURB), Aterro Sanitário: Relatório Final. 25 de setembro, 2014.

CONAMA. Portaria Minter nº. 53, de 01 de março de 1979.

COSTA, A.G., FERREIRA, A.F., HAANDEL, A.V. Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados por meio da respirometria, *Artigo Técnico – Engenharia sanitária ambiental*, vol.12, n.1, Jan./Mar. 2007, p.17-23.

COTMAN, M., ZGAJNAR-GOTVAJN, A. Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants from landfil leachate, Journal of Hazardous Materials, N°178, 298-305, 2010.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process*,* *Water Research* 40 (2006), p.3683-3694.

DRZYZGA, O., JANNSEN, S., BLOTEVOGEL, K. Toxicity of Diphenylamine and Some of its Nitrated and Aminated Derivatives to the Luminescent Bacterium Vibrio fischeri, *Ecotoxicology and environmental safety* 31, p.149-152 (1995).

FERNANDES, F. *Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In: Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário* / Coordenador: CASTILHOS JR, A. B. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE (FEEMA). *Manual de Meio Ambiente da FEEMA*, volume 2, MF 460R3, 1999.

FREIRE, L.F.A. *Estudo do sistema Fenton-solar aplicado a remoção de fenol*, Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química-UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

FROEHNER, K., BACKHAUS, T., GRIMME, L.H. Bioassays with *Vibrio fischeri* for the assessment of delayed toxicity, *Chemosphere* 40, p.821-828, 2000.

FROEHNER, K., MEYER, W., GRIMME, L.H. Time-dependent toxicity in the long-term inhibition assay with *Vibrio fischeri*. *Chemosphere***,** Germany, v. 46, p.987-997,2002.

FULLADOSA, E., DESJARDIN, V., MURAT, JC., GOURDON, R., VILLAESCUSA, I. Cr (VI) rediction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution, *Chemosphere* 65 (2006), p.644-650.

FULLADOSA, E., MURAT, JC., GOURDON, R., VILLAESCUSA, I. Study on the toxicity of binary equitoxic mixtures of metals using the luminescent bactéria *Vibrio fischeri* as a biological target, *Chemosphere* 58 (2005), P.551-557.

GATE – Grupo de Apoio Técnico Especializado, Informação Técnica no 1034\09, *Referente ao EIA do Centro de Tratamento de Resíduos de Santa Rosa Seropédica – RJ*, Rio de Janeiro: 2013, 9 pág.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E., BERTOLETTI, E., ZAGATTO P. e ARAÚJO, R. *Procedimentos para utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos,* CETESB,Série Manuais 6, São Paulo, Brasil, 1990.

GIORDANO, G., FERREIRA, J.A., PIRES, J.C. A., RITTER, E., CAMPOS, J.C., ROSSO, T.C.A., Tratamento do chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil. *XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental,* Mexico, 2002.

GONDIM, A.I.; LACOUTH, P.; ALONSO, C.; MANSO, C.L.C. Echinodermata da Praia do Cabo Branco, João Pessoa, Paraíba, Brasil, *Biota Neotrop*, Jan./Mar. 2008, vol.8, n.2.

GOTVAJN, A. Z., TISLER, T., KONCAN, J.Z. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials* 162, p. 1446 – 1456, 2009.a

GOTVAJN, A.Z., TISLER, T., ZARGORC-KONCAN, J. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate *Journal Hazardous Materials* 178 (2011), p.298-305.b

GOTVAJN, A.Z.; ZARGORC-KONCAN, J., COTMAN, M. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process, *Desalination* 275 (2009), p.269-275.

GUO, J.S. et al. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*. v.178, p.699-705, 2010.

HARMEL, V.C. *Padronização de um teste de toxicidade crônica com a bactéria Luminescente Vibrio fischeri para análise de qualidade de águas superficiais,* Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PPGEA, Blumenau, 2004.

HASSEMER, M.E.N*. Oxidação fotoquímica – UV/H_2O_2 – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil,* 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). UFSC. Florianópolis, SC.

HERNANDO, M.D.; VETTORI, S. DE, BUENO, M.J. MARTÍNEZ.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture*, Chemosphere* 68 (2007), p.724-730.

HUANG, S., S., DIYAMANDOGLU, V., FILLOS, J. Ozonation of Leachate from Aged Domestic Landfills, *Ozone Science & Engineering*, v. 15, pp. 433–444, 1993.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008, publicada em setembro de 2010.a

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Indicadores de desenvolvimento sustentáveis: Brasil 2010.b

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Indicadores de desenvolvimento sustentáveis: Brasil 2012.

INCE, N.H., APIKYAN, I.G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide, *PERGAMON*, Vol. 34, N. 17, pp. 4169- 4176, 1999.

INEA. Secretaria de Estado do Rio de Janeiro, Governo do Estado do Rio de Janeiro. Atendimentos aos ofícios CBH Guandu Nº. 56 e 57 de 27 de junho de 2011.

_____ INSTRUÇÃO TÉCNICA DILAM/CEAM nº13/2011 para Elaboração de EIA e RIMA para a planta de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos e Industriais Não Perigosos com geração de Energia Elétrica, no Município do Rio de Janeiro, sob a responsabilidade da SERB.

INOUYE, S. NAD(P)H-flavin oxidoreductase from the bioluminescent bacterium, *Vibrio fischeri* ATCC 7744, is a flavoprotein. *FEBS Letters,* 347:163–8, 1994.

IOANNOU, L.A., FATTA- KASSINOS, D. Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, p. 703 – 712, 2013

IPEA – Instituto de planejamento econômico e social. Poluição Industrial no Brasil. Brasília, n. 12, 1985.

JENNINGS, V. L. K., RAYNER-BRANDES, M. H., BIRD, D. Assessing chemical with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): a comparison of three commercial systems. *Chemosphere*,102-109, 2001.

KAISER, K. Correlation of Vibrio fischeri bacteria test data with bioassay data for other organisms. *Environ Health Prospect*, 1998;106:583– *91.*

KNIE, J.L.W., LOPES, E.W.B., *Testes Ecotoxicológicos – Métodos, técnicas e aplicações*, 289 p., Florianópolis: FATMA / GTZ, 2004

KNOW, B.G., LEE, S.D., KANG, N., YOON, J. *Characteristics* of p-Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent, *Water Research*, v.33, n.9, p. 2110-2118, 1999.

KARATANI, H., HASTINGS, J.W. Two active forms of the accessory yellow fluorescence protein of the luminous bacterium *Vibrio fischeri* strain Y1. *J Photochem Photobiol* 1993: 18:227–32.

KULIKOWSKA, D., KLIMUIK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition*, Bioresource Technology* 99 (2008), p.5981-5985.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, et al. Novas Tendências noTratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*. v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LAPPALAINEM, J., JUVONEN, R., NURMI, J, KARP, M. Automated color correction method for *Vibrio fischeri* toxicity test. Comparison of standard and kinetic assays. *Chemosphere***,** Finland, v. 45, p.635-641,2000.

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

LI, X., ZHAO, Q.L., HAO, X., Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, v. 19, p. 409–415, 1999.

LIMA, A. M. *Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV*. 1998. Dissertação (Mestrado). Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia. PUC, Rio de Janeiro, RJ.

LIN, SHENG H., LIN, C., LEU, H. Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, v.33, n.7, p. 1735-1741, 1999.

LUIS, P., ORTIZ, I., ALDACO, R., IRABIEN, A. A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC_{50}) of ionic liquids*, Ecotoxicology and Environmental Safety* 67 (2007), p.423-429.

MAHMUD, K., HOSSAIN, M.D., SHAMS, S. *Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing* countries, *Waste Management 32* (2012), p.2096-2105.

MALHEIROS, T.F., JUNIOR, A.P., COUTINHO, S.M.V. Agenda 21 nacional de indicadores de desenvolvimento sustentável: contexto brasileiro, *Saúde e sociedade (on line)*, vol.17, n.1, p.7-20, São Paulo, Jan./Mar. 2008.

MANENTI, D.R., MÓDENES, A.N., SOARES, P.A., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BOAVENTURA, R.A.R., BERGAMASCO, R., VILAR, V.J.P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo- Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 252 (2014), p.120- 130.

MARTA, C.I.S., MOORILLÓN, G.V.N., La bioluminescência de microorganismos marinos y su potencial biotecnológico. *Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila*, v.2, No. 3, 2010.

MEHMOOD, M.K.; ADETUTU, E.; NEDWELL, D.B.; BALL, A.S. In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons, *Bioresource Technology* 100 (2009), p.2741-2744.

MELNYK, A., KUKLINSKA, K., WOLSKA, L., NAMIESNIK, J. Chemical pollution and toxicity of water samples from stream receiving leachate from controlled municipal solid waste (MSW) landfill. *Environmental Research* 135 (2014), p.253 – 261.

MESQUITA, A.C. *Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Recalcitrantes*, Rio de Janeiro, 2004, XIII, 158p., Tese Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, D.Sc., Engenharia Civil, 2004.

MORAVIA, W.G. *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com Sistema de Separação por Membranas,* Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Saneamento,

Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia – UFMG, Belo Horizonte, 2010.

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,* vol.34, n.8, p. 1370-1377, 2011.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; MARIA, C.A.B.DE. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, *Química Nova* 23(2), 2000, p.195-203.

MORO, G., PRIETO- RODRIGUEZ, L., SANCTIS, M., IACONI, C., MALATO, S., MASCOLO, G. Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. *Chemical Engineering Journal* 288 (2016), p. 87 – 98.

NASCENTES, A.L., *Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico.* Tese de Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C. V.; CAMARÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. *Química Nova*. vol. 24, n.4, p. 554-556, São Paulo, jul/ ago. 2001.

NASCIMENTO, I.A.; SOUZA, E.C.P.M.; NIPPER, M.G. *Métodos em Ecotoxicologia Marinha*, Ed. Artes Gráficas, 262 p., 2002.

NASCIMENTO, K. Gramacho: do lixo à produção do biogás. A redenção de Gramacho. *Revista Brasil Sempre,* Ano 10, nº 36, 2009.

NEYENS E.; BAYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials,* B98, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH,P.V.; GANDHIMATHI,R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination 299* (2012), p.1-15.

NOBRE, C.R., MALUF, A., CORTEZ, F.S., CESAR, A., TURRA, A., PEREIRA, C.D.S. *Avaliação ecotoxicológica de grânulos plásticos (pellets) utilizando ouriço-do-mar*, XIV Congresso Latino- Americano de Ciências do Mar – XIV COLACMAR, Balneário Caboriú- SC/ Brasil, 30 de outubro a 04 de novembro de 2011.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova* 21, vol.1, p.69 – 72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, M.R.A., VILLA, R.D., OLIVEIRA, M.C., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton, *Quim. Nova,* v.30, No. 2, p.400-408, 2007.

OECD. *Guideline for Testing of Chemicals,* 302 B. Adopted by the Council on 17th July 1992. Zahn-Wellens/ EMPA Test.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188 – 190, 2001.

ÖMAN, C.B., JUNESTEDT, C. Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste Management* 28 (2007) 1876–1891

.

ONU. Organização das Nações Unidas, Declaração da “ONU Água” para o Dia Mundial da Água, 2010.

ORLANDO, L.M. *Avaliação de desempenho da estação de tratamento de lixiviado da Central de Tratamento de Resíduos da Zona da Mata – Juiz de Fora/ MG,* TCC do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora – Faculdade de Engenharia / UFJF, Juiz de Fora/ MG, 2014.

PACHECO, J. R., PERALTA-ZAMORA, P. G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 9, p. 306 - 311, 2004.

PARSONS, S. *Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment.* IWA Publishing. 2005

PERDIGÓN- MELÓN, J.A., CARBAJO, J.B., PETRE, A.L., ROSAL, R., GARCÍA-CALVO, E., Coagulation- Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, volume 181, Issues 1-3, p. 127- 132, 15 setembro 2010.

PEREIRA, C.A.; MARQUES, M.R.C.; PÉREZ, D.V. Avaliação da Potencialidade de Processos Pseudo-Fenton para Remediação de Solos Contaminados por Diesel, *Química Nova,* vol.32, n.8, p.2200-2202, 2009.

PÉREZ, G.; SAIZ, J.; IBAÑEZ,R.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I. Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates, *Water Research 46* (2012), p.2579-2590.

PERVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence onhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared Vibrio fischeri, *Toxicology in Vitro* 22 (2006), p.1806-1813.

PI, K.W., LI, Z., WAN, D.J. e GAO, L.X. Pretreatment of Municipal Landfill Leachate by a Combined Process. *Process Safety and Environmental Protection* 87: 191-196, 2009.

PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton reaction. *Water Research*. v. 29, p. 1837-1844, 1995.

PINTAR, A.; BESSON, M; GALLEZOT, P.; GIBERT, J.; MARTIN, D. Toxicity to Daphnia magna and Vibrio fischeri of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation*, Water Research* 38 (2004), p.289-300.

POVINELLI, J.; SOUTO, G.D.B. *Ammonia Stripping from Landfill Leachate Using Packed Towers.* In: XII International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia, Italy – 2009.

PRIMO,O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ,I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) p.834-842.

POVINELLI, J., ANDRADE, O.C., PINTO, L.D., MONTENEGRO, M.H., BONDAROVSKY, S.H., CLAPER, J., CASSIS, C.L., MACHADO, V.A., SILVA, B.M.A., FIGUEIREDO, P.M.C. PROSAB 5- PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO, *Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras,* Capítulo 3- Resíduos sólidos, 2009.

PUNZI, M., ANBALAGAN, A., BÖMER, R.A., SVENSSON, B., JONSTRUP, M., MATTIASSON, B. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo- Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. *Chemical Engineering Journal 270* (2015), p.290 – 299.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*, Journal of Hazardous Materials 150 (2007), p.468-493.

ROCHA, E.M.R., VILAR, V.J.P., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R.A.R., Landfill leachate treatment by solar- driven AOPs. *Solar Energy 85*, p.46- 56, 2011.

RODRIGUES, F. S. F. *Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no*

processo biológico, Rio de Janeiro, XI, 79p. Tese de Mestrado COPPE/UFRJ, M.SC., Engenharia Civil, 2004.

RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res. 37* (2003), p.1371–1377.

SACAMOTO, P.H., *Avaliação dos Processos Fenton e Foto-Fenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo o antibiótico amoxicilina*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, Ribeirão Preto, 2014.

SANTOS, A.S.P. Aspectos técnicos e econômicos do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico em lagoas de estabilização. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Rio de Janeiro: COPPE/ UFRJ, agosto 2010.

SARASA, J.; LLABRÉS, T.; ORMAD, P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J.L. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate*, Journal of Hazardous Materials B136* (2006), p.874-881.

SCHEERER, S.; GOMEZ, F.; LLOYD, D. Bioluminescence of Vibrio fischeri in continuous culture: Optimal conditions for stability and intensity of photoemission, *Journal of Microbiological Methods* 67 (2006), p.321-329.

SILVA, A.C. *Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. Tese de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, F.B. *Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

SILVA, T.F.C.V., FONSECA, A., SARAIVA,I. , BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. Scale-up and cost analysis of a photo- Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016), p. 76-88.

SILVA, T.F.C.V., SILVA, M.E.F., CUNHA-QUEDA, A.C., FONSECA, A., SARAIVA, I., SOUSA, M.A., GONÇALVES, C., ALPENDURADA, M.F., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. 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. *SciVerse ScienceDirect* 47 (2013), p. 6167- 6186.

SILVA, T.F.C.V., SILVA, M.E.F., CUNHA-QUEDA, A.C., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo- Fenton and biological oxidation processes at pre- industrial scale. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013), p. 850- 866.

SILVA, T.F.C.V., FERREIRA, R., SOARES, P.A., MANENTI, D.R., FONSECA, A., SARAIVA,I. , BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V.J.P. Insights into solar photo- Fenton reaction paramenters in the oxidation of sanitary landfill leachate at lab-scale. *Journal of Environmental Management* 164 (2015), p.32-40.

SILVA, V.R., VASQUEZ, E.C., ANDRADE, E.F., MONTOVANI, D., MAFRA, L.I., Avaliação do Processo de Adsorção e Processo Oxidativo Fenton para a remoção de corante de efluente da indústria têxtil, *Revista Tecnológica,* Maringá, v.20, p.55-62, 2011.

Site: <HTTP://www.ciclusambiental.com.br, disponível em maio de 2013.
<HTTP://www.comlurb.rio.rj.gov.br>, disponível em agosto de 2012.
<HTTP://www.faperj.br>, disponível em setembro de 2012
<HTTP://www.altageotecnia.com.br>, disponível em setembro de 2012
<HTTP:\\www.gestãoambientaltere.com.br>. Disponível em outubro de 2012.
<HTTP:\\www.bionity.com/em/encyclopedia/Vibrio_fischeri.html> Disponível em junho de 2012.
<HTTP:\\www.microbewiki.kenyon.edu> Disponível em outubro de 2010.

SOUTO, G. B.; POVINELLI, J. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais. ABES. Belo Horizonte, 2007.

SOUTO, G.D.B. *Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – Estudo de Remoção do Nitrogênio Amoniacal por Processo de Arraste com Ar (Stripping).* Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 2009.

SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L.; QIAO, L-P. Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*,v.74, p. 647-652, 2007.

TCHOBANOGLOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S.A. Integrated Solid Waste Management – Engineering Principles and Management Issues. Mc-Graw Hill Editions, 1993.

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A. et al. Comparisson of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroetilene*. Water Research*, v.35, n.4, 977-984, 2001.

TENCALIEC, A.M.; LASCHI, S.; MAGEARU, V.; MASCINI, M. A comparison study between a disposable electrochemical DNA biosensor and a Vibrio fischeri-based luminescent sensor for the detection of toxicants in water samples, *Talanta 69* (2006), p.365-369.

TIRADO-SOTO, M.M.; ZAMBERLAN, F.L. Networks of recyclabe material waste-picker's cooperatives: Na alternative for the solid waste management in the city of Rio de Janeiro. *Waste Management 33*, p.1004 – 1012, 2013.

TRABULSI, L.R., ALTERTHUM, F. *Microbiologia*. 5°ed. Editora Atheneu, 2010.

TRIBEL - Tratamento de Resíduos Industriais de Belford Roxo (2002). Procedimento TRLAB-MA-02 (2002). *Determinação da Toxicidade Aguda de Substâncias Químicas e Efluentes para bactérias marinhas Vibrio fischeri*.

UYGUR, A; KARGI, F. *Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor*, Journal of Environmental Management 71 (2004), p.9-14.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M.F.S.; IRABIEN, A.; ORTIZ, I. Comparative study of the destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during Fenton and electrochemical oxidation of landfill leachates., *Chemosphere*, vol 90, p.132-138, 2012.

VILAR, V.J.P., ROCHA, E.M.R., MOTA, F.S., FONSECA, A., SARAIVA, I., BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Res.* 45 (2011), p. 2647–2658.

VILAR, V.J.P.; SILVA, T.F.C.V.; SANTOS, M.A.N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pré-oxidation of leachates from a sanitary landfill, *Solar Energy 86* (2012), p.3301-3315.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol.4. Lodos ativados, DESA-UFMG, 1997.

VON SPERLING, M.; VAN HAANDEL, A.C.; JORDÃO, E.P.; CAMPOS, J.R.; CYBIS, L.F.; AISSE, M.M.; ALEM SOBRINHO, P. *Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por lodos ativados.* In: CHERNICHARO, C.A.L. (coord) et al. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos. PROSAB 2. Belo Horizonte: ABES, 2001.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri, Chemosphere 46* (2002), P.339-344.

WEST, INC GULLEY, D. 1996. TOXSTAT®. Computer Program. Version 3.5. University of Wyoming.Steensen M. (1993).

WONG, D.S.H., CHEN, J.P., CHANG, J.M., CHOU, C.H. Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF6] and [bmim][PF6]. *Fluid Phase Equilibria*. 194–197, 1089–1095, 2002.

YANG, Y.; WANG, P; LUI,Y. Species distribuition of ferric hydrolysates in microwave enhanced Fenton-like process and possible mechanism*, Journal of Hazardous Materials 178* (2010).

YE, Z., ZHANG, H., YANG, L., WU, L., QIAN, Y., GENG, J., CHEN, M. Effect of a solar Fered- Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, Accepted date: 10-01-2016.

ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C., Treatment of landifill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor, *Journal of Hazardous Materials B 136*, p. 618-623, 2006.

ZHONG,Y., LIANG, X., TAN, W., ZHONG, Y., HE, H., ZHU, J., YUAN, P., JIANG, Z. a comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/ Fenton catalytic activity of magnetite, *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical 372 (2013) 29- 34.

ZHU, Y., ZENG, G., ZHANG, P., ZHANG, C., REN, M., ZHANG, J., CHEN, M. Feasibility of bioleaching combined with Fenton-like reaction to remove heavy metals from sewage sludge, *Bioresource Technology* 142 (2013), 530 – 534.