

Avaliação da toxicidade de microrganismos anaeróbios e aeróbios de lixiviado de aterro sanitário e do efluente produzido pelo processo fenton

Neste trabalho foi estudado a toxicidade de microrganismos anaeróbios e aeróbios do efluente de processo Fenton aplicado ao tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário (LAS). O lixiviado utilizado foi coletado no aterro sanitário metropolitano da cidade de João Pessoa (PB). Após coletado, o substrato foi transportado a Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) para caracterização química, levando-se em consideração a quantificação de material orgânico e nitrogenado e demais outros parâmetros, tomando-se como referência os métodos analíticos recomendados por APHA (2012). Os ensaios de toxicidade a microrganismos anaeróbios de lixiviado de aterro sanitário e efluente do processo fenton, foram realizados seguindo a metodologia proposta por Angelidaki et al. (2009), o Biochemical Methane Potential (BMP). A avaliação da toxicidade do lixiviado 'in natura' e do efluente do processo fenton a organismos aeróbios foi determinada pela redução da taxa consumo de oxigênio (TCO), utilizando-se respirômetro Beluga do tipo aberto e aeração semicontinua. Após a realização do processo fenton, foi constatado eficiências de remoções de 96,4% da cor, 85,3% da DQOtotal e 41,7% da Abs54. Nos resultados advindos dos ensaios de BMP, constatou-se que os percentuais de 4, 6, 8 e 10% do efluente do processo fenton adicionado ao substrato, propiciando níveis de inibição acima de 50% na produção de biogás em relação ao controle com período de tempo de 40 dias de monitoramento, confirmando o potencial tóxico do LAS mesmo após tratamento oxidativo. Apenas nos ensaios realizados com 2% de LAS adicionado ao substrato, não foi constatada inibição, haja vista ter sido produzido 122 mL.N. biogás.gDQO-1. Nos ensaios realizados com LAS 'in natura', a produção de biogás foi cerca de 5,3 vezes menor. Em relação aos microrganismos aeróbios, não foi observada diminuição da TCO, verificou-se um incremento da TCO de 2,15 e 6,94 mgO₂.L⁻¹.h⁻¹ para os ensaios com aplicação de 2 e 10% de efluente fenton, respectivamente. Concluiu-se que, mesmo apresentando elevadas eficiências de remoção dos parâmetros químicos, o processo Fenton não produziu um efluente atóxico para todos os organismos testes.

Palavras-chave: Resíduos sólidos urbanos; Toxicidade; Processo oxidativo avançado; Potencial bioquímico de metano.

Evaluation of toxicity of anaerobic and aerobic microorganisms of landfill leach and effluent produced by the fenton process

In this work, the toxicity of anaerobic and aerobic microorganisms from the Fenton process effluent applied to the treatment of leachate from the sanitary landfill (LAS) was studied. The leachate used was collected at the metropolitan landfill in the city of João Pessoa (PB). After collection, the substrate was transported to the Experimental Station for Biological Treatment of Sanitary Sewage (EXTRABES) for chemical characterization, taking into account the quantification of organic and nitrogenous material and other parameters, taking as reference the analytical methods recommended by APHA (2012). Toxicity tests to anaerobic microorganisms from landfill leachate and effluent from the fenton process were carried out following the methodology proposed by Angelidaki et al. (2009), the Biochemical Methane Potential (BMP). The evaluation of the toxicity of the 'in natura' leachate and the effluent from the fenton process to aerobic organisms was determined by the reduction of the oxygen consumption rate (TCO), using an open-type Beluga respirometer and semi-continuous aeration. After performing the fenton process, removal efficiencies of 96.4% of the color, 85.3% of the total COD and 41.7% of the Abs54 were observed. In the results from the BMP tests, it was found that the percentages of 4, 6, 8 and 10% of the effluent from the fenton process added to the substrate, providing inhibition levels above 50% in the production of biogas in relation to the control with period of 40 days of monitoring, confirming the toxic potential of LAS even after oxidative treatment. Only in the tests carried out with 2% of LAS added to the substrate, no inhibition was observed, as 122 mL.N biogas.gCOD-1 was produced. In the tests carried out with 'in natura' LAS, the production of biogas was about 5.3 times lower. Regarding aerobic microorganisms, no decrease in TCO was observed, there was an increase in TCO of 2.15 and 6.94 mgO₂.L⁻¹.h⁻¹ for the tests with application of 2 and 10% of fenton effluent, respectively. It was concluded that, even with high removal efficiencies of chemical parameters, the Fenton process did not produce a non-toxic effluent for all test organisms.

Keywords: Urban solid waste; Toxicity; Advanced oxidative process; Biochemical potential of methane.

Topic: Engenharia Sanitária

Received: 03/08/2021

Approved: 26/08/2021

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Elaine Gurjão de Oliveira 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9582770067315332>
<http://orcid.org/0000-0001-9410-7009>
elaine_gurjao@hotmail.com

Valderi Duarte Leite 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2319382787465258>
<http://orcid.org/0000-0001-5861-7407>
mangabeiraleite@gmail.com

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9675009734261818>
<http://orcid.org/0000-0001-5060-584X>
virginia.albuquerque@yahoo.com.br

Wilton Silva Lopes 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1493216651945826>
<http://orcid.org/0000-0002-0151-7664>
wiltonuepb@gmail.com

José Tavares de Sousa 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9348418607084437>
<http://orcid.org/0000-0002-1056-1771>
tavaresuepb@gmail.com

Railson de Oliveira Ramos 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8468008879909222>
<http://orcid.org/0000-0001-8525-9529>
railson_uepb@outlook.com

Roberta Milena Moura Rodrigues 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6661871220648146>
<http://orcid.org/0000-0002-1619-5637>
robertamilena_rm@hotmail.com

Evelyne Morgana Ferreira Costa 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7127457596301151>
<http://orcid.org/0000-0002-2750-0334>
evelyne.fcosta@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.008.0019

Referencing this:

OLIVEIRA, E. G.; LEITE, V. D.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; RAMOS, R. O.; RODRIGUES, R. M. M.; COSTA, E. M. F. Avaliação da toxicidade de microrganismos anaeróbios e aeróbios de lixiviado de aterro sanitário e do efluente produzido pelo processo fenton. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, n.8, p.198-210, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.008.0019>

INTRODUÇÃO

A presença de substâncias químicas em lixiviados de aterros sanitários, poderão propiciar determinados tipos de toxicidade, limitando no campo legal e ambiental o seu lançamento “*in natura*” em corpos hídricos, haja vista gerar impactos ambientais negativos aos ecossistemas locais e até mesmo a saúde pública (PEDROSO et al., 2012). Diversas alternativas tecnológicas para a remoção de substâncias químicas presentes em lixiviados de aterros sanitários já foram desenvolvidas, porém ainda persistem determinados tipos de limitações (LEITE et al., 2011).

Segundo Renou et al. (2008), os processos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário podem ser classificados em três grandes grupos que são: 1. A transferência de lixiviado, sendo aplicada a recirculação nas células do aterro e tratamento conjugado com esgoto doméstico; 2. Os processos de biodegradação, que poderão ser os aeróbios e anaeróbios e 3. Os processos físicos e químicos. Em termos de custo, eficiência e processo ecologicamente corretos, os processos de tratamentos biológicos são mais vantajosos, quando comparados com outros processos, haja vista produzirem efluentes de boa qualidade, propiciando significativa remoção de material orgânico e nitrogenado e serem simples e de baixo custo, além de gerarem subprodutos em menor escala e em termos qualitativos menos impactante (WANG et al., 2015). Por outro lado, quando o tratamento biológico é aplicado a lixiviado de aterro sanitário mais antigo e já com certo grau de estabilização, caracterizada basicamente pela baixa relação DBO₅/DQO e elevadas concentrações de substâncias recalcitrantes, os tratamentos biológicos passam a apresentar determinadas limitações sendo indicados os processos físico e químicos. Logo, os tratamentos biológicos são eficazes na remoção de matéria orgânica nos estágios iniciais de geração do lixiviado, quando a relação DBO₅/DQO é maior que 0,4. Porém, são ineficientes para o tratamento de lixiviados estabilizados, que apresentam baixa biodegradabilidade, presença de substâncias tóxicas para os microrganismos e a disponibilidade limitada de nutrientes necessários para o crescimento microbiano (LI et al., 2010; RENO et al., 2008).

Variados métodos de tratamentos físicos e químicos envolvendo processos de adsorção, coagulação e floculação, separação por membrana, processos oxidativos avançados e remoção de nitrogênio por air stripping, têm sido amplamente utilizadas para o tratamento de lixiviados devido algumas vantagens, dentre as quais poderão ser destacadas a elevada eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante, o menor espaço requerido para instalação, a menor sensibilidade à temperatura e a maior resistência à agentes tóxicos (SUN et al., 2015). Dentre os métodos físicos e químicos mais aplicados para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se destacado, razão pela qual contribui no aumento da biodegradabilidade de determinados substâncias químicas com características recalcitrantes presentes nos lixiviados, podendo resultar até na sua completa mineralização (OULEGO et al., 2016). Estes processos são capazes de produzir mudanças na estrutura química de uma grande diversidade de substâncias orgânicas. Baseiam-se na formação de substâncias químicas altamente reativas e não-seletivas, como radical hidroxila (OH•), radical superóxido (O₂•), radical hidroperoxilo (O₂H•) e radical peróxi (ROO), que são capazes de degradar determinadas substâncias orgânicas em CO₂, H₂O, ânions inorgânicos ou substâncias menos

tóxicas e de fácil biodegradação (PIGNATELLO et al., 2006).

Nos processos oxidativos avançados, três níveis de degradação poderão ser desencadeados. Em primeiro lugar poderá ser destacada a degradação primária que resulta na alteração da estrutura das substâncias químicas, facilitando a remoção por outros processos, em especial os processos biológicos. Em seguida surge a degradação intermediária, responsável pela decomposição de substância químicas, propiciando a redução de sua toxicidade. Por último, tem-se a fase final da degradação que é responsável pela mineralização das substâncias químicas presentes no lixiviado em processo de tratamento (COVINICH et al., 2014).

A qualificação e quantificação de parâmetros físicos e químicos, de forma isolada não é suficiente para determinar os riscos ambientais, que podem estar associados ao lançamento de efluentes que contém determinadas substâncias químicas, haja vista não serem capazes de retratar as interações estabelecidas entre os contaminantes, a biota e os seus efeitos sobre ela. Portanto, a utilização de ensaios de toxicidade pode ser considerada uma ferramenta complementar à avaliação físico e química, considerando os parâmetros tradicionais, uma vez que esses ensaios biológicos mostram diretamente os efeitos sobre os organismos (BUDI et al., 2016). No Brasil, os ensaios de toxicidade são previstos na Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). De acordo com essa resolução, o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Esclarece ainda que os “critérios de ecotoxicidade devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos aceitos pelo órgão ambiental, realizados no efluente, utilizando organismos aquáticos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes”. Ensaios de toxicidade são biológicos e realizados sob condições experimentais controladas, cujo objetivo é determinar a toxicidade de uma determinada substância (SOBRERO, 2004). Consiste na exposição de organismos vivos a diferentes concentrações de uma substância química e subsequente observação dos efeitos no comportamento e sobrevivência desses organismos; possibilitando estabelecer se, ou em qual concentração, a substância apresenta efeitos nocivos (GHOSH et al., 2017).

Diante disso, o objetivo principal deste estudo foi realizar a avaliação da toxicidade a microrganismos anaeróbios e aeróbios do efluente de processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado proveniente de aterro sanitário (LAS).

MATERIAIS E MÉTODOS

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

O lixiviado utilizado para realização dos ensaios de toxicidade, foi coletado no período de estiagem, diretamente do tanque de equalização que recebe o lixiviado diretamente das células do aterro sanitário com período de operação de 17 anos. Após coletado, o lixiviado foi acondicionado em recipientes de PVC

rígidos, transportados até as dependências físicas da EXTRABES, submetido a caracterização físico e química e devidamente preservado até a realização dos ensaios experimentos.

Os ensaios de oxidação do processo Fenton foram realizados utilizando as condições operacionais previamente estabelecidos por Dantas et al. (2019). No referido estudo, ensaios de oxidação, coagulação/floculação e sedimentação foram realizados para determinar as melhores condições operacionais do processo Fenton aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Desse modo, os autores analisaram os seguintes parâmetros: dosagem do reagente Fenton (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 12 g Fe²⁺.L⁻¹), razão molar [H₂O₂]/[Fe²⁺] (1, 2, 3,6, 9 e 12), pH de oxidação (2, 3 e 4), tempo de oxidação (5, 10, 15, 20 e 30 min), tempo de floculação (10, 20 e 30 min) e tempo de sedimentação (10, 15, 20 e 25 min). Os dados otimizados adotados para a realização do processo Fenton são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados dos parâmetros operacionais adotadas para realização dos ensaios do processo Fenton.

Parâmetros operacionais	Magnitude
Volume de lixiviado (mL)	1000
Concentração de Fe ²⁺ (g.L ⁻¹)	12
Razão molar de Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	1:9
pH de oxidação	2
Tempo de oxidação (min)	30
Velocidade de agitação (rpm)	400
pH de floculação	8,0
Tempo de mistura rápida (min)	1
Velocidade de mistura rápida (rpm)	400
Tempo de mistura lenta –floculação (min)	10
Velocidade da mistura lenta (rpm)	40
Tempo de sedimentação (min)	15

Tabela 2: Parâmetros utilizados para caracterização química do lixiviado “*in natura*” e do efluente do processo fenton.

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

Os seis ensaios de oxidação fenton foram realizados em escala de bancada, utilizando-se um aparelho Jar Teste marca Poli Control e de forma simultânea, sendo adicionado 1000 mL de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” em cada reator. Os íons Fe²⁺ eram advindos do sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) P.A na sua forma granular. A concentração de peróxido de hidrogênio foi estabelecida com base na razão molar [Fe²⁺]:[H₂O₂] de 1:9. Em cada reator do Jar Teste, contendo 1000 mL de lixiviado de aterro sanitário, adicionou-se 60 g.L de FeSO₄.7H₂O e 164 mL de H₂O₂. Em seguida, o pH reacional foi ajustado para 2, pela adição de HCl. A mistura foi mantida sob agitação mecânica a 400 rpm. As reações de Fenton prosseguiram por 30 min. Decorrido o tempo, a reação foi interrompida com o ajuste do pH para 8, pela adição de NaOH. Em seguida, a mistura foi agitada mecanicamente por 10s a 400 rpm (mistura rápida) seguida de uma etapa de floculação, na qual a mistura foi mantida sob agitação a 40 rpm por 10 minutos (mistura lenta). Após a etapa reacional, a mistura foi mantida em repouso por 15 min, o sobrenadante foi coletado e caracterizado quimicamente. Na Tabela

2 são apresentados os parâmetros químicos e os métodos analíticos empregados para realização da caracterização química do lixiviado “*in natura*” e do efluente do processo Fenton.

A avaliação da toxicidade do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e do efluente do processo fenton a organismos anaeróbios foi realizada através da determinação da inibição da produção de biogás. Os ensaios de toxicidade a microrganismos anaeróbios foram realizados tomando-se como referência a metodologia proposta por Angelidaki et al. (2009), o *Biochemical Methane Potential* (BMP), um teste amplamente aplicado a diversos substratos orgânicos na avaliação da produção de biogás. Para a realização dos ensaios, alíquotas de lixiviado (4, 8, 12, 16 e 20 mL) “*in natura*” e efluente do processo fenton foram utilizadas como substância inibidora. Lodo anaeróbio, com concentração de 58,8 gSTV.L⁻¹, proveniente de reator UASB empregado no tratamento de esgoto sanitário foi utilizado como inóculo. A quantidade de inóculo utilizada nos testes foi determinada em função da concentração de sólidos totais voláteis (STV), que melhor representa a fração orgânica do substrato e a biomassa presente no inóculo, aplicando-se para esta quantificação a Equação 1. O substrato foi acetato de sódio, com concentração de DQO total igual de 2,5 g.L⁻¹, e o volume aplicado foi quantificado aplicando-se a Equação 2. Os ensaios foram realizados em reatores anaeróbios com volume total de 250 mL, sendo o volume de reação de 200 mL e 50 mL destinado ao headspace.

$$V_{sub} + V_{Inoc} = 0,18 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{V_{sub} \times DQO_{sub}}{V_{Inoc} \times STV_{Inoc}} = 0,5 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

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

V_{Inoc} : volume do inóculo (L);

DQO_{sub} : concentração da demanda química de oxigênio do substrato (g/L);

STV_{Inoc} : concentração dos sólidos suspensos voláteis do inoculo (g/L).

Após a adição do inóculo, substrato e substância potencialmente inibidora (lixiviado “*in natura*” e efluente do Fenton), os reatores foram lacrados e incubados a 35°C, mantidos sob agitação intermitente, em mesa agitadora (New Brunswick Scientific, mod. G 33) durante todo o período de incubação que foi de 40 dias. As quantidades de inóculo, substrato, água, lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo fenton utilizadas em cada ensaio são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Volumes utilizados nos testes de produção de biogás para as amostras de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo fenton.

Reatores	V _{LES} (mL)	V _{Acetato} (mL)	V _{H2O} (mL)	V _{LAS} (mL)	V _{EPF} (mL)
R _C	14	166	20	0	-
R ₁	14	166	16	4	-
R ₂	14	166	12	8	-
R ₃	14	166	8	12	-
R ₄	14	166	4	16	-
R ₅	14	166	0	20	-
R ₆	14	166	16	-	4
R ₇	14	166	12	-	8
R ₈	14	166	8	-	12
R ₉	14	166	4	-	16
R ₁₀	14	166	0	-	20

R_C: reator controle; V_{LES}: volume de lodo de esgoto sanitário; V_{LAS}: volume de lixiviado de aterro sanitário; V_{EPF}: volume de efluente do processo fenton.

Para avaliar a produção de biogás no efluente do processo fenton, outros cinco reatores foram incubados, seguindo as quantidades de inóculo, substrato, água e amostra discriminadas na Tabela 3. A quantificação do biogás gerado foi realizada por meio de sensores de pressão, acoplados na parte superior dos reatores e conectados a uma placa de Arduino, os quais quantificam o acúmulo de pressão no headspace dos reatores. Para conversão da pressão quantificada em volume de biogás produzido foi aplicada a da Equação 3:

$$P.V = n.R.T \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

P: pressão nas CNTP (Pa);

V: volume (m³);

n: número de mols (mol);

R: constante universal dos gases perfeitos (Pa.m³/mol.k)

T: temperatura nas CNTP (°k)

Os ensaios foram finalizados quando a pressão no headspace dos reatores permaneceu constante. A toxicidade em relação a produção de biogás foi realizada levando-se em consideração o volume de biogás produzido por cada reator monitorado em função do biogás produzido pelo reator controle (Rc).

A avaliação da toxicidade do lixiviado “*in natura*” e do efluente do processo fenton a organismos aeróbios foi realizada determinando-se a redução da taxa do consumo de oxigênio. Os ensaios foram realizados utilizando-se o respirômetro Beluga do tipo aberto e aeração semicontínua. Lodo aeróbio proveniente de um sistema de tratamento de esgoto doméstico foi utilizado como inóculo. Foram utilizados volumes de 20, 40, 60, 80, 100 e 150 mL (equivalentes a 2, 4, 6, 8, 10 e 15%) de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo Fenton. Para realização dos ensaios, o volume de 1,0 L de lodo aeróbio foi colocado em um reator que foi mantido sob agitação constante e no interior da massa de lodo foi inserido injeção contínua de ar e um eletrodo de oxigênio dissolvido. Em seguida, foi adicionada ao interior do reator uma solução de acetato de sódio e quantificado o consumo de oxigênio. Continuando o ensaio, foi adicionado uma alíquota do lixiviado de aterro sanitário e quantificado o consumo de oxigênio. Mais uma vez realiza-se a adição de acetato de sódio e quantifica-se o consumo de oxigênio. A taxa de consumo de oxigênio (TCO), foi estimada levando-se em consideração o consumo de oxigênio quantificado na amostra controle, realizada no início do ensaio e o consumo de oxigênio quantificado na amostra controle realizado após o ensaio com lixiviado., aplicando-se a Equação 4.

$$TCO = \frac{dOD}{dt} = \frac{OD_{\max} - OD_{\min}}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que:

TCO: taxa de consumo de oxigênio (mgO₂.L⁻¹.h⁻¹);

OD_{max}: concentração de oxigênio dissolvido de referência superior (mgO₂.L⁻¹)

OD_{min}: concentração de oxigênio dissolvido de referência inferior (mgO₂.L⁻¹)

Δt: variação do tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 4, são apresentas as magnitudes dos parâmetros químicos advindos da caracterização do lixiviado ‘*in natura*’ e do efluente do processo fenton. Analisando os dados apresentados na Tabela 4, observa-se que o lixiviado proveniente do aterro sanitário da cidade de João Pessoa apresenta elevadas

concentrações de cor (2496,0 uH) e de matéria orgânica (DQO de 4991,0 mg. L⁻¹, DBO₅ de 875,0 mg.L⁻¹) e pH encontra-se na faixa alcalina (8,3). De acordo Lange et al., (2009), essas são características comuns de lixiviados provenientes de aterros estabilizados e antigos, que possuem maior quantidade de compostos recalcitrantes, que resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente

Tabela 4: Dados advindos da caracterização química do lixiviado de aterro sanitário “in natura” e do efluente do processo fenton.

Parâmetro	Lixiviado “in natura”	Efluente do Fenton	Remoção (%)	VMP
pH	8,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1	-	5-9 ⁽¹⁾
AT(mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	10275,0 ± 177,1	324 ± 9,2	96,8	-
Cor verdadeira(uH)	2496,0 ± 26	90,8 ± 12	96,4	-
DQO _{total} (mgO ₂ .L ⁻¹)	4991,0 ± 260,5	732,8 ± 109,9	85,3	120 mg.L ⁻¹ / 60% de remoção ⁽¹⁾
DBO ₅ (mgO ₂ .L ⁻¹)	875,1 ± 112,0	303,6 ± 54	65,3	-
Abs254	23,0 ±	13,40 ±	41,7%	-
NTK(mgN.L ⁻¹)	2742,9 ± 118,5	221,6 ± 38,6	92,0	-
N-NH ₄ (mgN.L ⁻¹)	2504,40 ± 89,4	153,30 ± 42,9	93,9	-
ST(mg.L ⁻¹)	13449,3 ± 131,3	10756,9 ± 154,3	20,0	-
STF(mg.L ⁻¹)	10145,3 ± 205,1	12245,5 ± 112,1	-	-
STV(mg.L ⁻¹)	3304 ± 93,5	826,37 ± 56,7	75,0	-
SST(mg.L ⁻¹)	703,3 ± 12,5	758,4 ± 20,3	-	-
SSF(mg.L ⁻¹)	440 ± 24,5	574,12 ± 57,09	-	-
SV(mg.L ⁻¹)	263,3 ± 12,5	109,4 ± 32,8	58,4	-
H ₂ O ₂ residual(mg.L ⁻¹)	-	0,13 ± 0,1	-	-

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

Pôde ser constatado que o processo fenton propiciou eficiência de remoção da concentração de DQO_{Total} de 85,6%. Dantas et al. (2019), obtiveram eficiência de remoção da concentração de DQO_{Total} da ordem de 87,5%, quando da aplicação do processo fenton em lixiviado de aterro sanitário com concentrações de DQO_{Total} igual a 17.988,0 mgO₂.L⁻¹, concentração está bem superior ao lixiviado estudado neste trabalho.

Lima et al. (2017), tratando lixiviado de aterro sanitário de Gramacho da cidade do Rio de Janeiro aplicando o processo Fenton, com pH ajustado para a 3 e razão molar de Fe²⁺: H₂O₂ igual a 1:5 e tempo de reação de 60 minutos, a eficiência média alcançada de remoção da concentração de DQO total foi 70,0%. Em trabalhos realizados por Cheibub et al. (2014) e Costa et al. (2018), com lixiviado de aterro sanitário de Gramacho da cidade do Rio de Janeiro, empregando o processo fenton, foram conseguidas eficiências de remoções de DQO total de 63 e 60% respectivamente. Wang et al. (2016), empregando o processo fenton em lixiviado de aterro sanitário, conseguiram remover em média 89,7% de DQO_{total}.

Dentre as formas nitrogenadas, o nitrogênio amoniacal é a principal fonte encontrada no lixiviado de aterro sanitário, sendo constituído pela soma do nitrogênio na forma de amônia livre (N-NH₃) e de íon amônio (N-NH₄⁺). A amônia livre é uma das fontes de contribuição responsável pela toxicidade de lixiviado, o que exige a aplicação de um tratamento eficaz para sua remoção. Observa-se que a oxidação removeu elevada concentração de compostos nitrogenados, possibilitando 94% de redução na concentração de nitrogênio amoniacal afluente. As altas remoções de nitrogênio amoniacal pelo processo fenton pode estar associada a elevação do pH do meio reacional durante a oxidação (ajuste do pH reacional para 8,0), podendo ter

favorecido a transformação do íon amônio em amônia livre, posteriormente volatilizada. Apesar da eficiência de remoção pelo processo fenton, a concentração de nitrogênio amoniacal ainda estava elevada no efluente fenton, com concentração de 153,3 mg.L⁻¹. Tal concentração encontra-se acima do valor máximo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011, inviabilizando seu lançamento em corpos receptores.

A Relação DBO₅/DQO, que expressa o potencial de biodegradabilidade, foi de 0,17 na amostra de lixiviado “*in natura*”. Após o processo fenton, aumento de 2,5 vezes nesta razão foi observado, passando a relação DBO₅/ DQO para 0,42. O aumento das proporções de DBO₅ /DQO após a oxidação fenton é um indicativo da formação de subprodutos biodegradáveis após a oxidação (WANG et al., 2016). Outro fator que corrobora com a baixa biodegradabilidade do lixiviado “*in natura*” empregado neste estudo, é o valor da absorbância a 254 nm, um indicativo da concentração de substâncias orgânicas aromáticas, que absorvem na região do ultravioleta. Nesse estudo, o valor médio da Abs₂₅₄ foi de 23% para o lixiviado “*in natura*” e no processo fenton, foi constatada redução de 58% na Abs₂₅₄.

Os comportamentos das variações temporais dos efeitos de inibição/toxicidade advindas dos compostos químicos presentes no lixiviado de aterro sanitário antes e após o tratamento fenton, aos microrganismos anaeróbios, quantificada em função da produção acumulada de biogás no período de realização dos ensaios são apresentados na Figura 1.

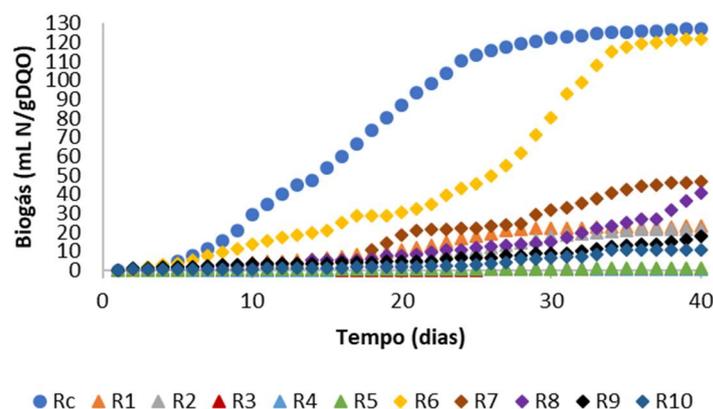


Figura 1: Comportamentos das variações temporais da toxicidade a organismos anaeróbios de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo fenton, nos diferentes ensaios realizados.

Rc: controle; R₁: 2% de lixiviado; R₂: 4% de lixiviado; R₃: 6% de lixiviado; R₄: 8% de lixiviado; R₅: 10% de lixiviado; R₆: 2% de efluente Fenton; R₇: 4% de efluente Fenton; R₈: 6% de efluente Fenton; R₉: 8% de efluente Fenton; R₁₀: 10% de efluente Fenton.

Analisando as tendências das curvas apresentadas na Figura 1, pode-se observar que o lixiviado “*in natura*” apresentou características de toxicidade a organismos anaeróbios. Verifica-se que no reator controle, R_c, (sem adição de lixiviado), a amostra foi totalmente biodegradada enquanto que para os ensaios com amostras de lixiviado, foi necessário um maior tempo para o início da produção de biogás, bem como para sua estabilização e que este tempo foi função direta do percentual de lixiviado de aterro sanitário adicionado ao substrato. Portanto, o percentual de lixiviado presente no substrato influenciou negativamente a adaptação dos microrganismos anaeróbios e conseqüentemente o processo de bioestabilização, haja vista a redução progressiva da produção relativa de biogás.

Na Figura 2 são apresentados os dados da produção do biogás dos diferentes tipos de ensaios realizados em função da massa de DQO aplicada. Pode ser constatado que em relação ao lixiviado de aterro sanitário “*in natura*”, com 2% (percentagem em volume) no substrato a produção de biogás foi de 23,2mLbiogás/gDQO e que esta relação foi sendo reduzida progressivamente, alcançando o patamar de 0,3mLbiogás/gDQO para 10% de lixiviado presente no substrato.

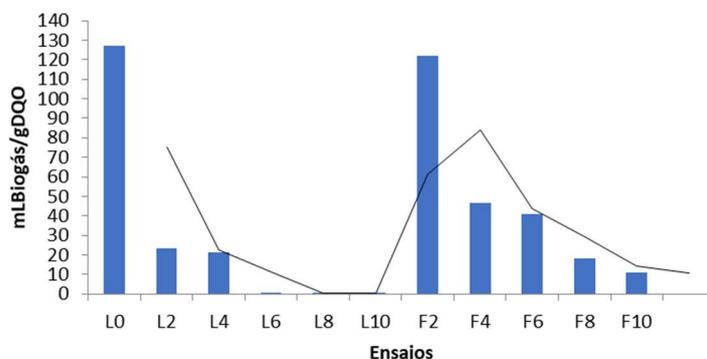


Figura 2: Comportamento da produção relativa de biogás em função dos ensaios realizados.

Quando comparada a produção de biogás do ensaio controle(L0) com o realizado com 2% de lixiviado (L2), foi constatada que a redução na taxa de produção de biogás foi 5,42 vezes menor. Nos ensaios realizados com 2 e 4% de lixiviado não foi identificada redução brusca na taxa de produção de biogás. Porém, para o percentual de 6% de lixiviado, houve redução muito acentuada na taxa de produção de biogás, denotando forte inibição aos microrganismos anaeróbios. Em relação ao efluente do processo fenton, quando comparada a redução da taxa de produção de biogás do ensaio controle com o ensaio 2, a redução foi de apenas 1,04 vez e entre os ensaios 2 e 4 a redução na taxa de produção de biogás foi da ordem de 2,6 vezes, variando dos demais ensaios de 1,1 a 2,2 vezes. Para tanto, neste caso específico, o efluente do processo fenton foi menos tóxico para os microrganismos anaeróbios do que o lixiviado “*in natura*”, porém ainda é detentor de um significativo potencial de inibição que foi crescendo progressivamente em função do percentual de lixiviado utilizado no substrato para realização dos ensaios. Na Figura 3 são apresentados os dados das produções relativas de biogás em função dos ensaios realizados.

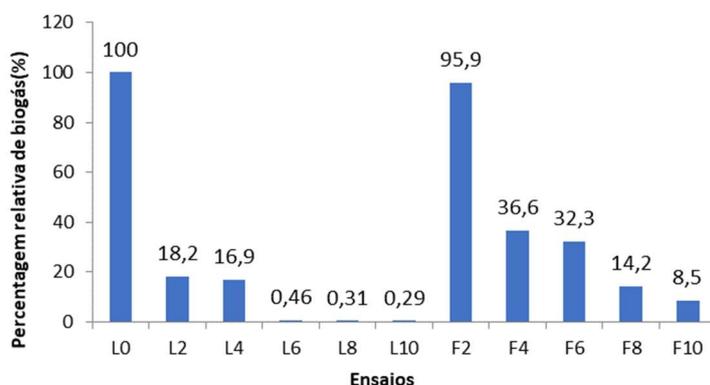


Figura 3: Perfis dos percentuais relativos da produção de biogás dos dez diferentes ensaios realizados.

Analisando o comportamento dos dados plotados na Figura 3 e comparando-se o ensaio controle

com o ensaio 2, o percentual de redução na produção de biogás foi 81,8% e em relação ao ensaio 10, a redução na produção de biogás foi 99,7%, denotando um elevado potencial de toxicidade aos microrganismos anaeróbios o lixiviado de aterro sanitário em seu estado “*in natura*”. Em relação ao efluente do processo fenton e analisando o ensaio 2 em relação ao ensaio controle, constata-se que a redução do percentual de produção de biogás foi de apenas 4,1% o que denota que o efluente do processo fenton, para o caso específico deste ensaio, foi 19,9 vezes menos tóxico do que o LAS “*in natura*”. Para o ensaio realizado com 10% (percentagem em volume) com efluente do processo fenton, o percentual de redução da produção de biogás foi de 91,5%. Logo, os compostos químicos gerados no processo fenton em todos os ensaios realizados neste trabalho foram detentores de toxicidade a microrganismos anaeróbios em percentuais relativos bem menores do que os compostos químicos presentes no lixiviado de aterro sanitário no estado “*in natura*”.

Na Tabela 5 são apresentados os principais resultados dos ensaios realizados ao efeito da toxicidade aos microrganismos aeróbios de lixiviado de aterro sanitário e do efluente do processo fenton. Os resultados dos ensaios respirométricas apresentam os dados das diversas frações de DQO, tais como a concentração da DQO total (DQO_{total}), fração da concentração da DQO utilizada (DQO_u); percentagem da DQO biodegradável (DQO_{fb}), a fração da concentração da DQO rapidamente biodegradável (DQO_{rb}), a fração da concentração da DQO lentamente biodegradável (DQO_{lb}), a percentagem da DQO rapidamente biodegradável (DQO_{rb}) e percentagem da DQO lentamente biodegradável (DQO_{lb}).

Tabela 5: Frações de DQO nos ensaios de toxicidade a microrganismos aeróbios de lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo fenton.

Substrato	DQO metabolizada durante os ensaios			Teste respirométrico			
	DQO _{Total} (mg/L)	DQO _u (mg/L)	DQO _{fb} (%)	DQO _{rb} (mg/L)	DQO _{lb} (mg/L)	DQO _{rb} (%)	DQO _{lb} (%)
L0 (Acetato)	120	120	100	120	-	100	-
L 2	99,8	1,13	1,13	1,33	0,91	59	41
L14	199,6	3,98	1,99	1,57	1,24	56	44
L 6	299,5	5,47	1,83	2,68	2,79	49	51
L8	399,3	7,69	1,92	4,40	3,29	57	43
L10	499,1	10,69	2,14	4,72	5,96	44	66
L15	748,6	17,42	2,33	11,74	5,68	67	33
F 2	14,7	3,19	21,4	2,01	1,18	63	37
F 4	29,3	6,67	22,7	3,96	2,70	59	41
F 6	44,0	13,79	31,3	8,54	5,24	62	38
F 8	58,6	24,22	41,3	16,10	8,12	66	34
F 10	73,3	30,83	42,1	24,30	6,53	79	21

O material biodegradável (DQO_u) presente no substrato é metabolizado pelos microrganismos aeróbios, os quase catabolizam esse material durante o processo oxidativo, podendo ser quantificado pela taxa do consumo do oxigênio e crescimento da massa de lodo ativo, respectivamente. Esse material biodegradável é dividido em duas frações: rapidamente (DQO_{rb}) e lentamente (DQO_{lb}) biodegradável. Para todos os percentuais de substrato avaliados, os maiores valores foram obtidos para a fração rapidamente biodegradável, sendo acima de 50% no efluente fenton, conforme pode ser observado na Tabela 5. Isso mostra que a aplicação do processo oxidativo para o tratamento de lixiviado, melhora as características do mesmo, tornando biodegradável grande parte do material recalcitrante.

A avaliação da toxicidade a organismos aeróbios, através do ensaio respirométrico, pode ser observada pela taxa de consumo de oxigênio (TCO) utilizada na degradação da matéria orgânica.

Inicialmente a TCO apresenta um decaimento até que permaneça constante, caracterizando a respiração endógena. Em seguida, com a adição do acetato de sódio, ocorre o aumento da TCO devido a respiração exógena. A partir do aumento da TCO, permanece constante durante um período de taxa do consumo de oxigênio máximo e o material orgânico (TCO) vai sendo consumido a taxa máxima. Após a utilização do material orgânico, a TCO volta para próximo do valor inicial antes da adição do acetato. Com base na adição do substrato (acetato, lixiviado ou fenton) foram obtidas as variações nos valores de TCO ao longo do tempo. Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os respirogramas advindos dos ensaios realizados com lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” e efluente do processo fenton.

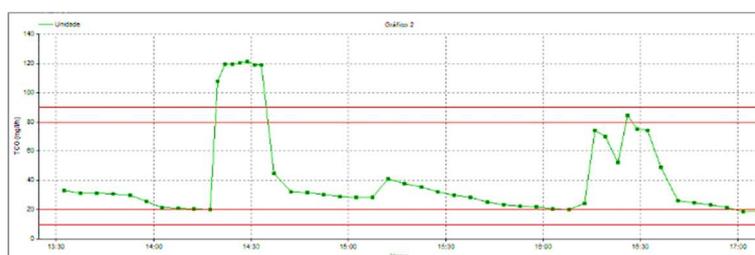


Figura 4: Respirograma do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*”.

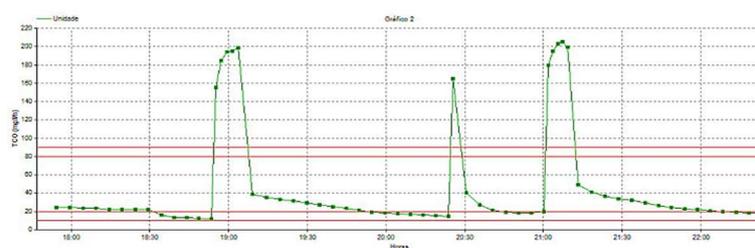


Figura 5: Respirograma do efluente do processo fenton.

A realização de cada ensaio consistiu na adição de acetato, substrato (lixiviado “*in natura*” e efluente do processo fenton), quantificados através da área do trapézio para determinação do consumo de oxigênio dos microrganismos para metabolizar o material orgânico ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) conforme mostrado na Tabela 6. Pode ser constatado, aumento da área em função do aumento percentual da adição de lixiviado “*in natura*” ou do efluente do processo Fenton, haja vista a maior quantidade de material) susceptível a biodegradação.

Observando-se as magnitudes dos dados obtidos para as concentrações de material orgânico antes e após a adição do lixiviado de aterro sanitário “*in natura*” ou do efluente do processo fenton se obtém a inibição dos microrganismos aeróbios. Os percentuais de inibição, identificados pela redução da área, foram de 8,93%, 13,93%, 15,90%, 26,89%, 32,56 e 83,38% para os percentuais de lixiviado “*in natura*” de 2, 4, 6, 8, 10 e 15%, respectivamente. Tal fato pode ser explicado pela toxicidade do mesmo, uma vez que quanto maior o percentual de lixiviado, maior o efeito tóxico aos microrganismos aeróbios, verificado pela redução da área ao se adicionar a mesma concentração inicial de acetato. No entanto, os valores obtidos para o efluente do processo fenton não mostraram reduções na área para nenhum dos percentuais utilizados, obtendo assim um aumento nas concentrações (área) para o acetato pós fenton. Os aumentos foram de 2,15 e 6,94 para os testes com aplicação de 2% e 10% de efluente fenton, respectivamente. Este fenômeno pode ser explicado

pela presença de determinados compostos químicos do lixiviado de aterro sanitário "in natura".

Na Figura 6 apresenta-se o efeito da adição de diferentes concentrações de lixiviado de aterro sanitário "in natura" sobre a taxa de consumo de oxigênio para os seis ensaios realizados.

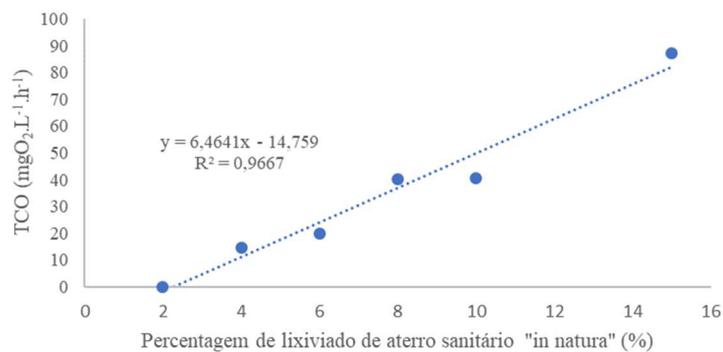


Figura 6: Relações estabelecidas entre TCO e percentuais de LAS para microrganismos aeróbios.

Avaliando-se os diferentes percentuais de LAS sobre a inibição aos microrganismos aeróbios foi possível se obter o valor de CE_{50} , igual a 10,02%. Como forma de avaliar a toxicidade a organismos aeróbios, a literatura cita o emprego de testes de toxicidade aguda utilizando a bactéria *Allivibrio fischeri* como organismos teste. Embora *A. fischeri* não seja um organismo constituinte da comunidade microbiana do lodo aeróbio, este microrganismo é considerado um substituto para prever a toxicidade em sistemas de lodos ativados (KALCIKOVÁ et al., 2015).

A toxicidade do lixiviado de aterro sanitário após o tratamento fenton, a organismos aeróbios foi avaliada por Costa et al. (2018). Os autores utilizaram a *A. fischeri* como organismo teste para prever a toxicidade de lixiviado de aterro sanitário com características recalcitrantes e elevado $EC_{50}=13\%$. De acordo com os autores, o processo fenton foi eficaz para reduzir a toxicidade e prevenir a intoxicação de organismos aeróbios presentes em sistema de lodo ativado. Após o processo oxidativo, redução da toxicidade foi observada, com magnitudes de $EC_{50}=53\%$. A redução da toxicidade de lixiviado a bactérias aeróbias também foi observada por Kalciková et al. (2015), de acordo com os autores, quando aplicado o processo fenton, redução correspondente a 66% foi observada para *A. fischeri*.

CONCLUSÕES

O lixiviado gerado do aterro sanitário metropolitano da cidade de João Pessoa (PB) apresentou elevada concentração de matéria orgânica expressa pelos parâmetros químicos, cor, Abs_{254} , DQO e baixa razão DBO_5/DQO denotando que são lixiviados com características recalcitrantes.

O processo Fenton monitorado com concentrações de ferro de 12 g.L^{-1} , razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ igual a 9, e com pH 2,0, promoveu remoções de 96,4% da cor, 86% da DQO e aumentou a relação DBO_5/DQO em 60% e aproximadamente 94% de $N-NH_4$. Quanto a toxicidade dos organismos anaeróbios, os ensaios de BMP mostraram que os percentuais de 4, 6, 8 e 10% do efluente Fenton causaram níveis de inibição acima de 50% na produção de biogás em relação ao controle, confirmando o potencial tóxico do lixiviado mesmo após o tratamento oxidativo. No entanto, não foi observado inibição com 2% de efluente fenton, ocorrendo

produção de biogás correspondente a 122 mL.N biogás.gDQO⁻¹.

Em relação aos microrganismos aeróbios, nos ensaios realizados não foi observada diminuição da TCO. Foi constatado incremento da TCO de 2,15 e 6,94 mgO₂.L⁻¹.h⁻¹ para os ensaios com aplicação de 2% e 10% de efluente fenton, respectivamente.

REFERÊNCIAS

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

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

BUDI, S.; SULIASIH, B. A.; OTHMAN, M. S.; HENG, L. Y.; SURIF, S.. Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. **Waste Management**, v.58, p.25-33, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.022>

CHEIBUB, F.; CAMPOS, J. C.; FONSECA, F. V.. Removal of COD from a stabilized landfill leachate by physicochemical and advanced oxidative process. **J. Environ. Sci. Health., Part A** 49, p.1718-1726, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1080/10934529.2014.951259>

COSTA, F. M.; DAFLON, S. D.; BILA, D. M.; FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C.. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v.76, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.030>

COVINICH, L. G.; BENGOCHEA, D. I.; FENOGLIO, R. J.; AREAL, M. C.. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal of Environmental Engineering**, v.4, n.3, p.56-70, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11356-014-3516-1>

DANTAS, E. R. B.; SILVA, E. J.; LOPES, W. S.; NASCIMENTO, M. R.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T.. Fenton treatment of sanitary landfill leachate: optimization of operational parameters, characterization of sludge and toxicology. **Environmental Technology**, v.41, n.20, p.2637-2647, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1080/09593330.2019.1576773>

GHOSH, P.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, A.. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.141, p.259-270, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.023>

LEITE, V. D.; PEARSON, H. W.; SOUSA, J. T.; LOPES, W. S.. The Removal of Ammonia from Sanitary Landfill Leachate Using a Series of Shallow Waste Stabilization Ponds. **Water Science & Technology**, v.63, n.4, p.666-670, 2011. DOI: <http://doi.org/10.2166/wst.2011.103>

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T.. Removal of Organic Matter from

Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v.1, p.1-10, 2010. DOI: <http://doi.org/10.1155/2010/270532>

KALCIKOVÁ, G.; ZUPANCIC, M.; LEVEI, E. A.; MICLEAN, M.; ENGLANDE, A. J.; GOTVAJN, A. Z.. Application of multiple toxicity tests in monitoring of landfill leachate treatment efficiency. **Environ Monit Assess**, v.187, n.8, p.187-489, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1007/s10661-015-4670-8>

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A.. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.36, p.1-84, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1080/10643380500326564>

OULEGO, P.; COLLADO, S.; LACA, A.; DIAZ, M.. Impact of leachat composition on the advanced oxidation treatment. **Water Research**, n.8, p.389-402, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.048>

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, P.; MOULIN, P.. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v.150, p.468-493, 2008. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>

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

SUN, H.; PENG, Y.; SHI, X.. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitrification and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite. **Bioresource Technology**, n.177, p.337-345, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.152>

WANG, G.; LU, G.; YINC, P.; ZHAO, L.; YU, Q. J.. Genotoxicity assessment of membrane concentrates of landfill leachate treated with Fenton reagent and UV-Fenton reagent using human hepatoma cell line. **Journal of Hazardous Materials**, v.307, p.154-162, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.069>

WANG, S.; PENG, Y.; MA, B.; WANG, S.; ZHU, G.. Anaerobic ammonium oxidation in traditional municipal wastewater treatment plants with low-strength ammonium loading: widespread but overlooked. **Water Res**, n.84, p.66-75, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.005>