

---

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS  
(MICROBIOLOGIA APLICADA)**

---

**ESTUDO DE POSSIBILIDADES DE TRATAMENTOS MICROBIOLÓGICO E COM  
ADSORVENTES PARA CHORUME E INFLUÊNCIAS ECOTÓXICAS DO SEU DESCARTE NO  
AMBIENTE**

**NAIR CONDE DE ALMEIDA**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

**Rio Claro  
2017**

**ESTUDO DE POSSIBILIDADES DE TRATAMENTOS MICROBIOLÓGICO E COM  
ADSORVENTES PARA CHORUME E INFLUÊNCIAS ECOTÓXICAS DO SEU  
DESCARTE NO AMBIENTE**

**NAIR CONDE DE ALMEIDA**

Orientadora: Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis

Tese apresentada ao Instituto de  
Biociências do Campus de Rio Claro,  
Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em  
Ciências Biológicas (Microbiologia  
Aplicada).

**Rio Claro – SP**

**Outubro/2017**

604.6 Almeida, Nair Conde de  
A447e       Estudo de possibilidades de tratamentos microbiológico e  
com adsorventes para chorume e influências ecotóxicas do  
seu descarte no ambiente / Nair Conde de Almeida. - Rio  
Claro, 2017  
112 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Biociências de Rio Claro  
Orientadora: Dejanira de Franceschi de Angelis

1. Resíduos. 2. Chorume. 3. Adsorventes. 4. Hidrotalcita.  
5. Respirometria. 6. Toxicidade. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**


TÍTULO DA TESE: CARACTERIZAÇÃO DE CHORUME E POSSIBILIDADES DE TRATAMENTOS PARA DESCARTE


**AUTORA: NAIR CONDE DE ALMEIDA**


**ORIENTADORA: DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), pela Comissão Examinadora:

  
Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS  
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro

  
Dra. LUCIA VIDOR DE SOUSA REIS  
x / CETESB

  
Prof. Dr. PETERSON BUENO DE MORAES  
Faculdade de Tecnologia / UNICAMP

  
Prof. Dr. MARCELO LOUREIRO GARCIA  
Departamento de Petrologia e Metalogenia / IGCE Rio Claro

  
Prof. Dr. CARLOS RENATO CORSO  
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro

Rio Claro, 18 de dezembro de 2017

Título alterado para: "ESTUDO DE POSSIBILIDADES DE TRATAMENTOS MICROBIOLÓGICOS E COM ADSORVENTES PARA CHORUME E INFLUÊNCIAS ECOTÓXICAS DO SEU DESCARTE NO AMBIENTE"

Dedico este trabalho à minha família, meus pais Carlos e Marly, meu marido Renato e meus filhos Pedro e Filipe por sempre apoiarem os meus projetos e possibilitarem as minhas realizações.

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Dejanira Franceschi de Angelis, pela sua valiosa orientação, sempre incentivando o crescimento e o aprimoramento dos seus orientados com especiais carinho e compreensão.

Ao Departamento de Bioquímica e Microbiologia e ao corpo docente por possibilitarem o desenvolvimento deste estudo, com o uso de instalações, equipamentos e materiais e aos técnicos Adriano Uemura, Carmem Casonato, Fátima Aparecida Neves e Roberto José Pedro sempre dispostos a colaborar.

Ao Instituto de Biociências da UNESP e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas – Área de Microbiologia Aplicada pela oportunidade e apoio.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro.

À Diretora de Resíduos Sólidos Regina Ferreira da Silva e à Prefeitura Municipal de Rio Claro – SP, pela autorização de coleta e utilização de material para desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos do Laboratório de Toxicidade de Águas, Inês Dalfré, Maria Luiza, Mariane Messetti, Valdenilson Oliveira, Eduardo Morales, Márcio Rozin, Márcio Ramos, Amanda Calixto, Juliane Miranda pelo companheirismo e troca de conhecimentos no decorrer desta pesquisa.

À querida Dra. Dilza Nalin pela amizade, incentivo, disponibilidade em ajudar e inúmeros auxílios prestados.

Ao meu marido Renato e aos meus filhos Pedro e Filipe pela compreensão, incentivo e colaboração tornando possível a realização dos meus projetos.

Enfim, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram não só pela realização deste trabalho como também pelo meu crescimento como pesquisadora e pessoa.

## RESUMO

O chorume produzido em aterros sanitários é o resultado da decomposição físico-química e microbiológica dos resíduos urbanos, podendo variar muito em sua composição. Para se desenvolver tratamento e descarte eficientes e seguros há a necessidade de caracterização, desenvolvimento de técnicas adequadas de tratamento e estudo sobre o impacto do descarte dos resíduos destes tratamentos no ambiente. Este trabalho testou tratamento microbiológico com microrganismos isolados do chorume e com microalgas; tratamento com adsorventes como carvão ativado, hidrotalcita e sementes de *M. oleifera*; aprofundou estudos sobre a introdução dos resíduos do tratamento com hidrotalcita no ambiente. Foram feitas análises físico-químicas, microbiológicas, respirométricas e de toxicidade com o chorume bruto, tratado e com o lodo do tratamento. A caracterização do chorume constatou pequeno número de bactérias heterotróficas e fungos indicando condições desfavoráveis para crescimento microbiológico. Coliformes totais e *E. coli* alcançaram valores médios de 17900 e 890 NMP/100mL, respectivamente. As análises físico-químicas do lixiviado indicaram valores elevados para condutividade, cor, turbidez, DQO, DBO<sub>5</sub>, amônia, boro, sódio e cloretos. Os tratamentos biológicos não se mostraram eficientes na remoção dos parâmetros exigidos pela legislação, devido às altas concentrações de sais, amônia e matéria orgânica recalcitrante. O tratamento com hidrotalcita produziu os melhores resultados, para remoção de condutividade (51%), turbidez (58%), DBO<sub>5</sub> (95%), boro (40%) e amônia (35%), removeu também DQO (43%) e cor (70%) porém houve elevação do pH. A hidrotalcita reaproveitada apresentou menor eficiência que hidrotalcita, não removeu boro e os níveis de alumínio e magnésio aumentaram. Carvão ativado a 4% (CA4%) obteve melhores resultados para remoção de cor (98%) e DQO (48%), mas não removeu boro e amônia satisfatoriamente. O carvão ativado 1% mostrou resultados semelhantes ao CA4%, com níveis de remoção inferiores. Semente e extrato de *M. oleifera*, obtiveram resultados insatisfatórios. Todos os adsorventes diminuíram em cerca de 10 vezes a quantidade de bactérias heterotróficas, exceto o extrato de *M. oleifera*. Os tratamentos removeram coliformes totais e *E. coli*. Nenhum dos adsorventes removeu sódio, cloreto ou a toxicidade do chorume para *D. similis*. Nos ensaios sobre efeitos dos resíduos do tratamento de chorume, com hidrotalcita, no ambiente, os testes de toxicidade demonstraram que houve diminuição de 21,63% na toxicidade para *Artemia* sp e de 42% para testes de germinação de sementes de *L. sativa*. A disposição de chorume no solo provocou inibição na germinação e desenvolvimento de *L. sativa* em relação ao controle. Nos vasos com chorume bruto houve inibição de 12% e com lixiviado tratado 5%. Inicialmente o chorume a 50m<sup>3</sup>/ha potencializou o crescimento

bacteriano e inibiu crescimento fúngico, após 84 dias de experimento houve uma estabilização da microbiota, exceto nos ensaios com 200m<sup>3</sup>/ha onde a inibição permaneceu para os fungos. A disposição de 200m<sup>3</sup>/ha de chorume no solo demonstrou que repetidos lançamentos podem tornar o solo inviável para o plantio. O solubilizado do solo dos vasos mostrou que o chorume bruto, acarretou toxicidade para *D. similis*. A disposição de 2,5% de lodo do tratamento no solo, aumentou em 42% a biomassa de *L. sativa* em relação ao controle, não apresentando impacto negativo sobre a microbiota do solo e nem toxicidade para *D. similis*. O ensaio de biodegradação com chorume a 5% mostrou que o inóculo introduzido ativou a biodegradação, aumentando a eficiência diária do processo em média 6% e 9% para os chorumes tratado e bruto, respectivamente. Apesar da biodegradação eficiente (50% em 24 horas), o potencial tóxico do lixiviado não foi eliminado como pode ser comprovado pelo experimento em vasos. O experimento de respirometria não se mostrou uma técnica eficiente para determinar a biodegradação do lodo, pois o sistema sofre influência das características químicas da hidrotalcita.

**Palavras-chave:** Chorume, adsorventes, hidrotalcita, *Moringa oleifera*, respirometria, toxicidade.

## ABSTRACT

The leachate produced in landfills is the result of physicochemical and microbiological decomposition of urban waste and its composition can vary widely. In order to develop efficient and safe treatment and disposal, there is a need for characterization, development of adequate treatment techniques and study of the impact of these treatment residues on the environment. This work tested microbiological treatment with microorganisms isolated from landfill leachate and with microalgae; treatment with adsorbents like activated carbon, hydrotalcite and *M. oleifera* seeds and deepened studies about introduction of residues of treatment with hydrotalcite in the environment. Physical-chemical, microbiological, respirometric and toxicity analysis were performed with the treated and raw leachates and with the sludge of treatment. The leachate characterization revealed a small number of heterotrophic bacteria and fungi. Total coliforms and *E. coli* reached mean values of 17900 and 890 NMP/100 mL, respectively. The physicochemical analysis indicated high conductivity, color, turbidity, COD, BOD<sub>5</sub>, ammonia, boron, sodium and chlorides. The biological treatments were not efficient in removing the parameters required by the legislation due to high concentrations of salts, ammonia and recalcitrant organic matter. Treatment with hydrotalcite produced the best results to remove conductivity (51%), turbidity (58%), BOD<sub>5</sub> (95%), boron (40%) and ammonia (35%), also removed COD (43%) and color (70%) but led to an increase in pH. The reused hydrotalcite presented lower efficiency than hydrotalcite, failed to remove boron and aluminum and magnesium levels increased. Four percent activated carbon (AC4%) obtained better results regarding color (98%) and COD (48%), but failed to remove boron and ammonia efficiently. One percent activated carbon achieved similar results to AC4%, but with lower degrees of removal. *M. oleifera* seed and extract achieved unsatisfactory results. All adsorbents, except *M. oleifera* extract, decreased the amount of heterotrophic bacteria approximately tenfold. Treatments removed total coliforms and *E. coli*. None of the adsorbents removed sodium, chloride or the toxicity to *D. similis* of the leachate. In the tests about the effects of residues of hydrotalcite treatment on the environment, toxicity tests showed that there was decrease of 21.63% in the toxicity to *Artemia* sp and 42% to *L. sativa* seed germination tests. The leachate discarded in the soil caused inhibition in the germination and development of *L. sativa* in relation to the control. In vessels with raw leachate there was inhibition of 12% and with treated leachate 5%. Initially 50m<sup>3</sup>/ha landfill leachate potentiated bacterial growth and inhibited fungal growth, after 84 days of experimentation there was a microbiota stabilization, except in the high concentration trials where the inhibition remained for the fungi. The use of 200m<sup>3</sup>/ha

landfill leachate in the soil has demonstrated that repeated releases may render the soil unfeasible for planting. The analysis of the vessel soil showed that the raw leachate, caused toxicity to *D. similis*. The introduction of 2.5% of sludge from the treatment in the soil increased by 42% the biomass of *L. sativa* in relation to the control, with no negative impact on the soil microbiota or toxicity to *D. similis*. The biodegradation test with 5% leachate showed that the inoculum encouraged biodegradation, increasing the average daily efficiency of the process by 6 and 9% for treated and raw leachates, respectively. Despite the efficient biodegradation (50% in 24 hours), the toxic potential of the leachate was not eliminated as could be proved by the experiment in pots. The respirometry experiment did not prove to be an efficient technique to determine the sludge biodegradation, since the system is influenced by the hydrotalcite chemical characteristics.

**Key-words:** Landfill leachate, adsorbents, hydrotalcite, *Moringa oleifera*, respirometry, toxicity.

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema geral sobre degradação de resíduos dentro de aterro sanitário.....	21
<b>Figura 2.</b> Etapa aeróbia da biodegradação em aterro sanitário.....	23
<b>Figura 3.</b> Etapa anaeróbia da biodegradação em aterro sanitário, fermentação ácida.....	24
<b>Figura 4.</b> Etapa anaeróbia da biodegradação em aterro sanitário, fermentação metanogênica.....	24
<b>Figura 5.</b> Aterro sanitário de Rio Claro - SP.....	29
<b>Figura 6.</b> Estação de tratamento de Rio Claro – SP.....	30
<b>Figura 7.</b> Esquema da estação de tratamento de chorume de Rio Claro -SP.....	33
<b>Figura 8.</b> Aquário para cultivo de algas unicelulares.....	37
<b>Figura 9.</b> Chorume inoculado com algas.....	38
<b>Figura 10.</b> Porcentagem de sobrevivência de <i>D. tigrina</i> .....	44

### Artigo 1:

<b>Figure 1.</b> Diffractogram with phases identification: hydrotalcite (magnesium aluminum carbonate hydroxide hydrate, JCPDS 14-0191 $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) and magnesium oxide (Periclase, JCPDS 3-0998 and 30-0794 $MgO$ ).....	69
<b>Figure 2.</b> Thermogravimetric curve and derivative curve as function of temperature.....	70
<b>Figure 3.</b> Boron concentration, conductivity and pH in raw landfill leachate, control (without hydrotalcite) and with addition of 2, 4, 8 and 12% hydrotalcite (DLH).....	71
<b>Figure 4.</b> Results of pH, conductivity, true color, turbidity, COD and BOD <sub>5</sub> analysis of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), <i>M. oleifera</i> seed (LMS), <i>M. oleifera</i> extract (LME), 1% activated carbon (LAC <sub>1</sub> ) and 4% activated carbon (LAC <sub>4</sub> ) .....	74
<b>Figure 5.</b> Results of boron, magnesium, aluminum, and ammonia analysis of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), <i>M. oleifera</i> seed (LMS), <i>M. oleifera</i> extract (LME), 1% activated carbon (LAC <sub>1</sub> ) and 4% activated carbon (LAC <sub>4</sub> ).....	76

### Artigo 2:

<b>Figure 1.</b> Root and stem measurements and <i>L. sativa</i> germination after 96 h of growth on plates with water (C), with 10, 25 and 50% raw landfill leachate (RL10, RL25, RL50), leachate treated	
--	--

with hydrotalcite at the same conditions (HL10, HL25 and HL50) and 2.5, 5 and 10% sludge from the treatment (S2.5, S5, S10).....	97
<b>Figure 2.</b> Vessels with 42 days after planting.....	98
<b>Figure 3.</b> <i>L. sativa</i> development in pots of S2.5, S5, control and RL50, HL50, control with 84 days of experiment.....	98
<b>Figure 4.</b> Dry weight of aerial part (stem and leaves), organic matter of aerial part and roots of assays 2.5 and 5% sludge (S2.5, S5); 50 and 200m <sup>3</sup> /ha treated leachate (HL50, HL200) and 50% raw leachate (RL50) after 84 days.....	99
<b>Figure 5.</b> CO <sub>2</sub> cumulated production of soil (C), soil with inoculum (Ci), 5 and 10% raw leachate without and with inoculum addition (RL5, RL5i, RL10, RL10i), leached hydrotalcite treated under same conditions (HL5, HL5i, HL10, HL10i) and 2.5, 5 and 10% sludge without and with inoculum addition (S2.5, S2.5i, S5, S5i, S10, S10i).....	101
<b>Figure 6.</b> Efficiency of biodegradation of 5 and 10% raw leachate without and with inoculum addition (RL5, RL5i, RL10, RL10i), leached hydrotalcite treated under the same conditions (HL5, HL5i, HL10, HL10i) and 2.5, 5 and 10% sludge without and with inoculum addition (S2.5, S2.5i, S5, S5i, S10, S10i).....	103

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1:</b> Íons presentes no chorume e suas possíveis fontes.....	23
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros analisados e metodologia usada no Laboratório São Lucas Análises Ambientais.....	35
<b>Tabela 3.</b> Quantificação de fungos, bactérias, coliformes totais e <i>E. coli</i> das 4 coletas dos chorumes bruto (B) e tratado (T). .....	40
<b>Tabela 4.</b> Análises de pH, condutividade, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis, sólidos totais, DQO e DBO <sub>5</sub> dos chorumes bruto (B) e tratado(T).....	41
<b>Tabela 5.</b> Análises químicas de metais e não metais do chorume bruto (B) e tratado (T). .....	43
<b>Tabela 6:</b> Toxicidade para <i>D. similis</i> , do chorume bruto (B) e tratado (T) das 4 coletas.....	44
<b>Tabela 7.</b> Análises de DBO <sub>5</sub> , DQO, amônia e contagem microbiana inicial e final do controle (sem adição de melaço) e dos tratamentos com 0,5 e 2% de adição de melaço.....	45
<b>Tabela 8.</b> Contagem de microalgas nos ensaios com chorume bruto a 100, 50, 25 e 10% (B100, B50, B25, B10).....	44
Artigo 1:	
<b>Table 1.</b> Variables analyzed and methodology used at São Lucas Laboratory of Environmental Analysis.....	62
<b>Table 2.</b> Quantification of fungi, bacteria, total coliforms and <i>E. coli</i> in four samples of landfill leachate.....	65
<b>Table 3.</b> pH, conductivity, true color, turbidity, sedimentable solids, COD and BOD <sub>5</sub> of landfill leachate.....	67
<b>Table 4.</b> Chemical analysis of metals and non-metals in landfill leachate (mg/L).....	68
<b>Table 5.</b> Microbial quantification of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), <i>M. oleifera</i> seed (LMS), <i>M. oleifera</i> extract (LME), 1% activated carbon (LAC <sub>1</sub> ) and 4% activated carbon (LAC <sub>4</sub> ).....	72
<b>Table 6:</b> Results of toxicity test with <i>Daphnia similis</i> with landfill leachate control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), <i>M. oleifera</i> seed (LMS), <i>M. oleifera</i> extract (LME), 1% activated carbon (LAC <sub>1</sub> ) and 4% activated carbon (LAC <sub>4</sub> ).....	77

## Artigo 2:

<b>Table 1.</b> Parameters analyzed and methodology used at São Lucas Laboratory of Environmental Analysis.....	87
<b>Table 2.</b> Physico-chemical characteristics of soil.....	89
<b>Table 3.</b> Assembly protocol of respirometric experiment.....	91
<b>Table 4.</b> Quantification of fungi, bacteria, total coliforms and <i>E. coli</i> of raw leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL) and residual sludge from the treatment (S).....	92
<b>Table 5.</b> Analysis of pH, conductivity, true color, turbidity, sedimentable solids, COD, BOD <sub>5</sub> and TOC of raw landfill leachate (RL) and treated with hydrotalcite (HL).....	93
<b>Table 6.</b> Chemical analysis of metals and non-metals of raw landfill leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL) and residual sludge from the treatment (S).....	95
<b>Table 7.</b> Toxicity test with <i>D. similis</i> and <i>Artemia</i> sp with raw landfill leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL) and residual sludge from the treatment (S) .....	96
<b>Table 8.</b> Initial and final microbial soil counts of vassels: control (C), with 200 and 50m <sup>3</sup> /ha raw leachate (RL200, RL50); with 200 and 50m <sup>3</sup> /ha of hydrotalcite treated leachate (HL200, HL50) and with 2.5 and 5% sludge of treatment (S2.5, S5).....	100
<b>Table 9.</b> Microbial counts of soil, inoculum, sludge (S), raw (RL) and treated (HL) leachate.....	102
<b>Table 10.</b> Initial and final microbial counts of control (C) and with inoculum (Ci), 5 and 10% raw leachate (RL5, RL10) and with inoculum (RL5i, RL10i), 5 and 10% treated leachate (HL5, HL10) and with inoculum (HL5i, HL10i), 2.5, 5, 10% sludge of treatment (S2.5, S5, S10) and with inoculum (S2.5i, S5i, S10i).....	104

## Lista de abreviaturas e siglas

%	Porcentagem
$\mu\text{S}$	Microsiemens
$\text{Ag}^+$	Íon de prata
Al	Alumínio
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de alumínio hidratado
$\text{Al}^{+3}$	Íon de alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
$\text{As}^{+3}$	Íon de arsênio
B	Boro
$\text{B}(\text{OH})_3$	Hidróxido de boro
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Tetrahidroxiborato
BET	Brunauer–Emmett–Teller Theory. Método de determinação de área superficial específica de um material
$\text{BO}_3^{-3}$	Íon borato
$\text{Br}^-$	Íon brometo
Ca	Cálcio
$\text{Ca}^{2+}$	Íon cálcio
$\text{CaCl}_2$	Cloreto de cálcio
$\text{Cd}^{+2}$	Íon de cádmio
$\text{CE}_{50}/\text{EC}_{50}$	Concentração mínima capaz de causar efeito deletério em 50% dos organismos testes/ Minimum concentration capable to causing deleterious effect in 50% of test organisms
CEC	Cation exchange capacity
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{Cl}^-$	Íon cloreto
cm	Centímetro
$\text{CO}_2$	Gás carbônico
$\text{CO}_3^{-2}$	Íon carbonato
COT	Carbono orgânico total
$\text{Cr}^{+3}$	Íon de cromo
Cu	Cobre
$\text{Cu}^{+2}$	Íon cobre

DBO <sub>5</sub> / BOD <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias/ Biochemical oxygen demand in 5 days
dm <sup>3</sup>	Decímetro cúbico
DQO/COD	Demanda química de oxigênio/ Chemical oxygen demand
DTPA-TEA	Ácido dietilenotriamino pentacético
Fe	Ferro
Fe <sup>+2</sup>	Íon ferroso
H	Hidrogênio
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
ha	Hectar
HDL/DLH	Hidróxido duplo lamelar/ Double lamellar hydroxide
Hg <sup>+2</sup>	Íon de mercúrio
HL	Leachate treated with hydrotalcite
HL10	Soil with 10% treated leachate
HL10i	Soil with 10% treated leachate plus inoculum
HL200	Soil with 200m <sup>3</sup> /ha treated leachate
HL5	Soil with 5% treated leachate
HL50	Soil with 50m <sup>3</sup> /ha treated leachate
HL5i	Soil with 5% treated leachate plus inoculum
ICP <sub>50</sub>	Concentração real que causa diminuição de 50% na reprodução dos organismos-testes
K	Potássio
K <sup>+</sup>	Íon potássio
kV	Kilovolts
L	Litro
LAC <sub>1</sub>	Leachate treated with 1% activated carbon
LAC <sub>4</sub>	Leachate treated with 4% activated carbon
LH	Leachate treated with hydrotalcite
LHr	Leachate treated with reused hydrotalcite
LME	Leachate treated with <i>Moringa oleífera</i> extract
LMS	Leachate treated with <i>Moringa oleífera</i> seeds
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mA	Miliamperes

mg	Miligramas
Mg	Magnésio
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Nitrato de magnésio hidratado
Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucita, hidróxido de magnésio
Mg <sup>2+</sup>	Íon magnésio
Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> .4H <sub>2</sub> O	Hidrotalcita, hidróxido de carbonato de magnésio e alumínio hidratado
MgO	Óxido de magnésio
mL	Mililitro
mmolc	Milimol de carga
Mn	Manganês
Mn <sup>+2</sup>	Íon de manganês
mS	milisiemens
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NA	Não aplicável/ Not applicable
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni <sup>+2</sup>	Íon de níquel
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon nitrato
NT	Not toxic
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez
°	graus
°C	Graus centígrados
OM	Organic matter
P	Fósforo
P res	Residual Phosphorus
PAC	Powdered activated carbono
PAM	Fosfato de amônia e magnésio
Pb <sup>+2</sup>	Íon de chumbo
PCA	Plate Count Agar
pH	Potencial hidrogeniônico

PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Íon fosfato
Pt Co	Platina cobalto
RL	Raw leachate
RL10	Soil with 10% raw leachate
RL10i	Soil with 5% raw leachate plus inoculum
RL200	Soil with 200m <sup>3</sup> /ha raw leachate
RL5	Soil with 5% raw leachate
RL50	Soil with 50m <sup>3</sup> /ha raw leachate
RL5i	Soil with 5% raw leachate plus inoculum
s	Segundos
S	Enxofre
S	Sludge
S10	Soil with 10% sludge
S10i	Soil with 10% sludge plus inoculum
S2.5	Soil with 2.5% sludge
S2.5i	Soil with 2.5% sludge plus inoculum
S5	Soil with 5% sludge
S5i	Soil with 5% sludge plus inoculum
SB	Sum of bases
Sb <sup>+3</sup>	Íon de antimônio
SDA	Sabouraud Dextrose Agar
Sn <sup>+2</sup>	Íon estanho
TGA	Curva termogravimétrica
UFC/CFU	Unidades formadoras de colônias/ Colony forming units
V %	Porcentagem de saturação por bases
VMP/MVP	Valor máximo permitido/ Maximum permitted value
VMP <sub>r</sub> /MVP <sub>r</sub>	Valor máximo permitido para rios de classe 2/ Maximum permitted value for class 2 river
Zn	Zinco
θ	Theta
λ	Lambda, comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
<b>3.1 Caracterização do chorume</b> .....	21
<b>3.2 Técnicas de tratamento de chorume</b> .....	25
<b>3.3 Estação de tratamento de chorume de Rio Claro (SP)</b> .....	29
<b>3.4 Disposição do chorume no ambiente</b> .....	30
<b>3.5 Avaliação de toxicidade de efluentes</b> .....	31
<b>4. CAPÍTULO 1</b> .....	33
<b>4.1 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	33
<b>4.1.1 Caracterização do chorume bruto e tratado proveniente da Estação e tratamento de chorume de Rio Claro - SP</b> .....	33
<b>4.1.1.1 Análises microbiológicas</b> .....	34
<b>4.1.1.2 Análises físico-químicas</b> .....	35
<b>4.1.1.3 Análises de toxicidade</b> .....	36
<b>4.1.1.3.1 Ensaios de toxicidade com <i>Daphnia similis</i></b> .....	36
<b>4.1.1.3.2 Ensaios de toxicidade com <i>Ceriodaphnia dubia</i></b> .....	36
<b>4.1.1.3.3 Ensaios de toxicidade com <i>Dugesia tigrina</i></b> .....	36
<b>4.1.2 Ensaio de despoluição com microrganismos isolados do chorume</b> .....	37
<b>4.1.3 Ensaio de despoluição com microalgas</b> .....	37
<b>4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
<b>4.2.1 Caracterização do chorume bruto</b> .....	39
<b>4.2.1.1 Contagem microbiana</b> .....	39
<b>4.2.1.2 Análises físico-químicas</b> .....	40
<b>4.2.1.3 Ensaios de toxicidade</b> .....	43
<b>4.2.1.3.1 Ensaio de toxicidade aguda com <i>D. similis</i></b> .....	43
<b>4.2.1.3.2 Ensaio de toxicidade com <i>C. dubia</i></b> .....	44
<b>4.2.1.3.3 Ensaio de toxicidade com <i>D. tigrina</i></b> .....	44
<b>4.2.2 Ensaio de despoluição com inóculo isolado do chorume</b> .....	45
<b>4.2.3 Ensaio de despoluição com microalgas</b> .....	45
<b>4.3 CONCLUSÃO</b> .....	47
<b>4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	48

<b>5 CAPÍTULO 2. Artículo 1: Comparison of the adsorptive action of hydrotalcite, <i>Moringa oleifera</i> and activated carbon in the landfill leachate treatment</b> .....	58
<b>5.1 INTRODUCTION</b> .....	60
<b>5.2 MATERIAL AND METHODS</b> .....	61
<b>5.3 RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	65
<b>5.4 CONCLUSIONS</b> .....	77
<b>5.5 REFERENCES</b> .....	78
<b>6 CAPÍTULO 3. Artículo 2: Study of biodegradation and toxicity of waste from the landfill leachate treatment with hydrotalcite</b> .....	82
<b>6.1 INTRODUCTION</b> .....	84
<b>6.2 MATERIAL E METHODS</b> .....	86
<b>6.3 RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	92
<b>6.4 CONCLUSIONS</b> .....	104
<b>6.5 REFERENCES</b> .....	106

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas com relação à disposição dos resíduos sólidos urbanos em aterros é a geração do chorume. O chorume é um resíduo líquido de elevada carga orgânica e inorgânica, coloração escura e forte odor, produzido pela decomposição físico-química e microbiológica dos resíduos sólidos. A sua composição apresenta grande variabilidade, uma vez que, além de depender da natureza dos resíduos depositados, da forma de disposição, do manejo e da idade do aterro, é influenciada por fatores climáticos, como a quantidade de chuva e a temperatura (RENOU et al 2008).

O chorume é formado por compostos orgânicos e inorgânicos entre os quais diversas substâncias tóxicas provenientes da disposição inadequada de resíduos pela população. Além destas substâncias, organismos patogênicos são veiculados pelo chorume, podendo causar diversos danos ambientais, estendendo-se às comunidades vegetais e animais da região e a população humana. No chorume é encontrada alta concentração de sais que causam problemas nos sistemas de tratamento biológico, pois alteram a pressão osmótica das células microbianas, podendo ainda causar corrosão em tubulações e influenciar nas características dos sistemas aquáticos naturais (RENOU et al., 2008). Os danos ambientais provocados pelo chorume são significativos, podendo vir a contaminar corpos d'água superficiais, solo e lençol freático. Dessa forma, o tratamento desse percolato assume grande importância ambiental.

Na maioria das cidades brasileiras, o chorume é coletado nos aterros sanitários e transportado para estações de tratamento de esgoto, onde é submetido à degradação microbiológica. Após tratamento junto com o esgoto urbano, o chorume é lançado em águas superficiais (NASCIMENTO FILHO; VON MÜHLEN; CARAMÃO 2001). Uma vez que não são bem conhecidas as identidades dos compostos presentes no chorume, não há como prever se este tratamento é efetivo. A implantação de estações de tratamento de chorume, em aterros

sanitários, é vista como um avanço no sentido de buscar soluções referentes à disposição final desse resíduo, determinando assim melhorias nas condições ambientais.

Apesar do potencial tóxico do lixiviado de aterro sanitário, alguns pesquisadores têm sugerido a utilização do chorume para fertirrigação.

A disposição de resíduos no solo normalmente é causa de muitas controvérsias (JONES; WILLIAMSON; OWEN, 2006). O solo é capaz de melhor oxidar ou precipitar os poluentes e removê-los da cadeia alimentar, de modo mais seguro que o ar ou a água. Outro benefício da disposição desses resíduos no solo refere-se à possibilidade de serem usados na recuperação de áreas degradadas, ou na agricultura, como fertilizantes. Com a elevação dos custos da adubação mineral, a utilização dos resíduos produzidos pelas atividades antrópicas tornou-se atrativo a fim de melhorar as condições do solo e diminuir os custos de produção (TEDESCO et al., 2008).

As mesmas características que tornam o lixiviado de aterro potencialmente poluidor são também aquelas que o tornam atrativo para sua utilização agrícola, como o teor de N-amoniacoal e o teor de material orgânico estabilizado.

Uma das principais preocupações quanto ao lançamento de efluentes no solo é a possibilidade de causar contaminação por metais pesados. No caso do chorume proveniente de aterros sanitários que já se encontram na fase metanogênica, a concentração de metais pesados é minimizada (SANTOS, 2010). Entretanto, esse resíduo carrega consigo alta carga orgânica e minerais dissolvidos, como o N-amoniacoal, potássio e sódio que, quando em altas concentrações no solo, podem proporcionar impactos negativos no ambiente.

Em busca de tratamentos que diminuam o potencial tóxico deste percolado o uso de adsorventes naturais e sintéticos têm sido avaliados.

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares (HDL) com elevada capacidade de troca aniônica, e vem sendo utilizadas com êxito como adsorventes de contaminantes e ânions em efluentes industriais (LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003).

*Moringa oleifera*, planta pertencente à família das *Moringaceae* é nativa da Índia e amplamente cultivada nos trópicos de todo o mundo (KARADI et al., 2006). As sementes têm sido usadas para remoção de matéria orgânica e clarificação de águas de rios em regiões onde não existe tratamento convencional. Segundo Paterniani, Mantovani e Sant'anna (2009), a utilização do agente coagulante da *M. oleifera* apresentou resultados significativos, podendo ser considerada como uma técnica alternativa para o tratamento de água.

O carvão ativado é usado como referência em tratamentos de água e efluentes. Este material é conhecido por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial e por apresentar

diversos grupos funcionais na superfície, contendo oxigênio, que favorecem a adsorção (BARBOSA et al., 2014).

Pesquisadores vêm relatando o uso de hidrotalcitas como adsorventes no tratamento de efluentes e posterior uso como fertilizante (GILLMAN, 2011).

Dentro deste contexto, percebe-se a necessidade do conhecimento prévio das características do resíduo que se deseja dispor e do desenvolvimento de estudos no sentido de determinar a possível influência deste no ambiente. Demandando avaliação microbiológica do solo, de biodegradabilidade e da toxicidade determinando sua influência no ambiente.

O projeto de pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de Toxicidade de Águas do Departamento de Bioquímica e Microbiologia da UNESP de Rio Claro, a partir do resíduo obtido junto a Estação de Tratamento de Chorume do Aterro Sanitário do Município de Rio Claro – SP.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

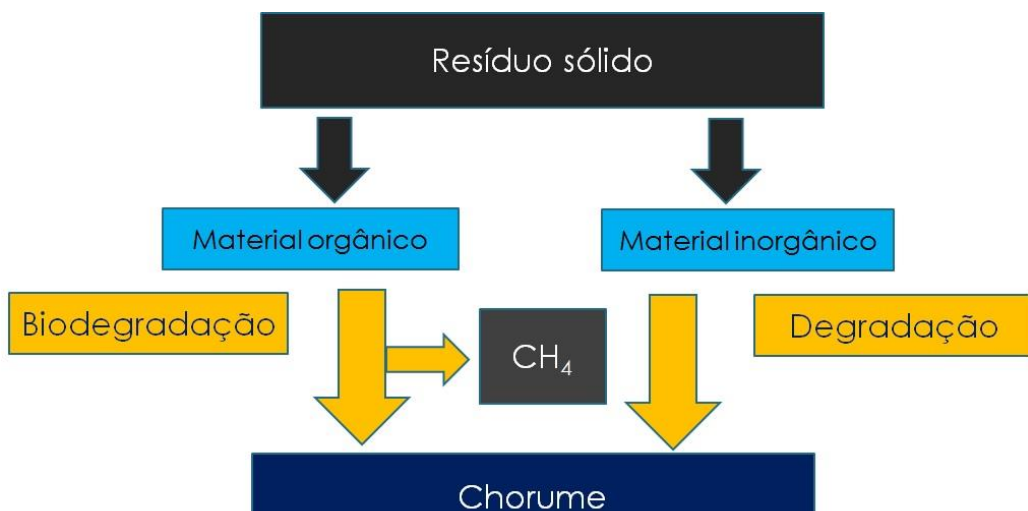
- Caracterizar a composição do lixiviado proveniente da Estação de tratamento de chorume do aterro sanitário de Rio Claro - SP e verificar a eficiência deste tratamento, por meio de análises físico-químicas, microbiológicas, ecotoxicológicas;
- Verificar a possibilidade de tratamento microbiológico para este resíduo;
- Verificar a eficiência dos adsorventes hidrotalcita, *Moringa oleífera* e carvão ativado no tratamento de chorume, visando melhora na eficiência e adequação do lixiviado tratado às normas estabelecidas pela legislação para descarte de efluentes;
- Avaliar mediante análises microbiológicas, respirométricas e de toxicidade a influência do lixiviado tratado com hidrotalcita e do lodo deste tratamento quando descartados no solo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Caracterização do chorume

O chorume é formado pela degradação de matéria orgânica e inorgânica, por ação de microrganismos e fatores físicos ambientais (Fig.1). Os tipos, quantidades e taxas de produção de contaminantes no chorume produzido por um aterro sanitário são influenciados por vários fatores, composição do lixo, densidade, pré-tratamento, sequência de disposição, profundidade, umidade, temperatura e tempo.

Figura 1. Esquema geral sobre degradação de resíduos dentro de aterro sanitário.



Fonte: Esquema elaborado pela autora.

Segundo Segato e Silva (2000), pode-se classificar os resíduos sólidos de acordo com sua composição:

**Categoria A:** consiste nos materiais facilmente biodegradáveis que são os alimentos descartados e resíduos de jardinagem e sua degradação produz altas concentrações de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, geralmente ocorre nos primeiros meses após o aterramento do resíduo sólido.

**Categoria B:** é também composta de matéria orgânica, mas mais recalcitrante à biodegradação que a categoria A. Inclui papéis, plásticos biodegradáveis, madeira, etc. Devido à menor velocidade de biodegradação, estes componentes possuem concentração de orgânicos mais baixa que a categoria A, mas persistem por períodos muito maiores.

**Categoria C:** inclui compostos metálicos principalmente ferro, manganês e zinco. Esses e outros metais aparecem no lixiviado e permanecem por muitos anos por causa da baixa taxa de reação à degradação.

**Categoria D:** componentes inorgânicos não metálicos como os vidros, os óleos e os sais. Os compostos facilmente solúveis aparecem nos primeiros meses, enquanto os menos solúveis produzirão contaminantes por alguns anos. Os metais alcalinos terrosos (cálcio, magnésio, sódio e potássio) e os ânions mais comuns (cloretos, sulfatos, fosfatos, carbonatos e boratos) surgem principalmente desse tipo de resíduo.

O ácido bórico é reconhecido por sua moderada ação antisséptica e emulsificante. É utilizado em solução aquosa bem diluída para a lavagem dos olhos. É uma substância levemente absorvida pela pele e pode causar irritação, sendo os sintomas mais frequentes vermelhidão, coceira e dor (QUÍMICA NOVA INTERATIVA, 2017). O excesso de boro no organismo humano pode provocar náuseas, vômitos, letargia, diarreias e dermatoses, além de sequestrar a vitamina B<sub>2</sub> (MIGUEL JR, 2017) e estimular a produção de estradiol e testosterona (ESKIN, 2015). É usado frequentemente como inseticida, no combate às baratas, formigas, pulgas e outros insetos, atuando em seu metabolismo, além de ser um abrasivo para o exoesqueleto. É ativo em quantidades muito pequenas e mantém sua potência por muito tempo. Outros usos do ácido bórico incluem a ação fungicida, onde inibe a maturação dos fungos impedindo a formação de esporos (QUÍMICA NOVA INTERATIVA, 2017). Desta forma o excesso de boro no ambiente pode provocar desajustes ecológicos interferindo no crescimento populacional de artrópodes e fungos necessários ao equilíbrio ambiental. O boro é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas, e é comum o uso de fertilizantes contendo ácido bórico em solos deficientes. As plantas necessitam somente de pequenas quantidades de boro, para algumas pode ser tóxico em concentrações menores que 1,0 mg/L. O boro atua na divisão e diferenciação celular, síntese de compostos que formam a parede celular (SILVA et al., 2011). Os sintomas de toxicidade são caracterizados pelo surgimento de

manchas verde-amarelas nas folhas, local onde o micronutriente se acumula, evoluindo para o aparecimento de pequenas manchas escuras e queima total nas bordas das folhas (MALAVOLTA, 2006). Em altas concentrações, o ácido bórico é tóxico e torna-se um herbicida, que interrompe a fotossíntese e causa ressecamento da planta (QUÍMICA NOVA INTERATIVA, 2017).

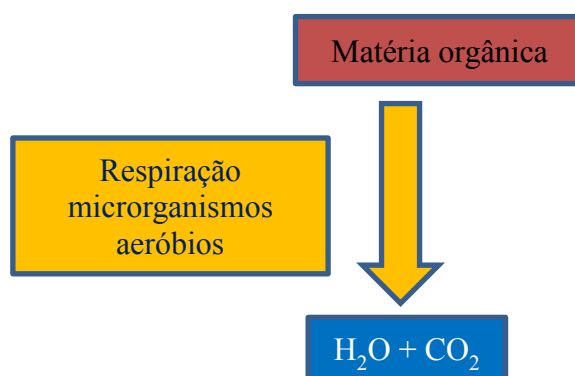
Tabela 1: Íons presentes no chorume e suas possíveis fontes.

Íons	Fontes
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	Material orgânico (animal e vegetal), entulhos de construção.
$\text{PO}_4^{-3}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{-2}$	Material orgânico (animal e vegetal)
$\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Fe}^{+2}$ , $\text{Sn}^{+2}$	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas, fiação
$\text{Hg}^{+2}$ , $\text{Mn}^{+2}$	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
$\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ , $\text{Pb}^{+2}$	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
$\text{Al}^{+3}$	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens, laminadas em geral.
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Ag}^+$	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X
$\text{As}^{+3}$ , $\text{Sb}^{+3}$ , $\text{Cr}^{+3}$	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos
$*\text{BO}_3^{-3}$	Vidros, aditivos para fibra vidro, cerâmica, fertilizantes, inseticidas, medicamentos

Fonte: IPT, 2000; \*QUIMIDROL, 2017.

A composição química do chorume varia, dependendo da idade do aterro e dos eventos que ocorreram antes da amostragem. Em termos gerais, o processo de biodegradação que ocorre num aterro pode ser aeróbio e/ou anaeróbio. A cobertura diária do lixo restringe o processo aeróbio, que pode ter duração de um dia a várias semanas, até que seja consumido todo o oxigênio contido (Fig. 2).

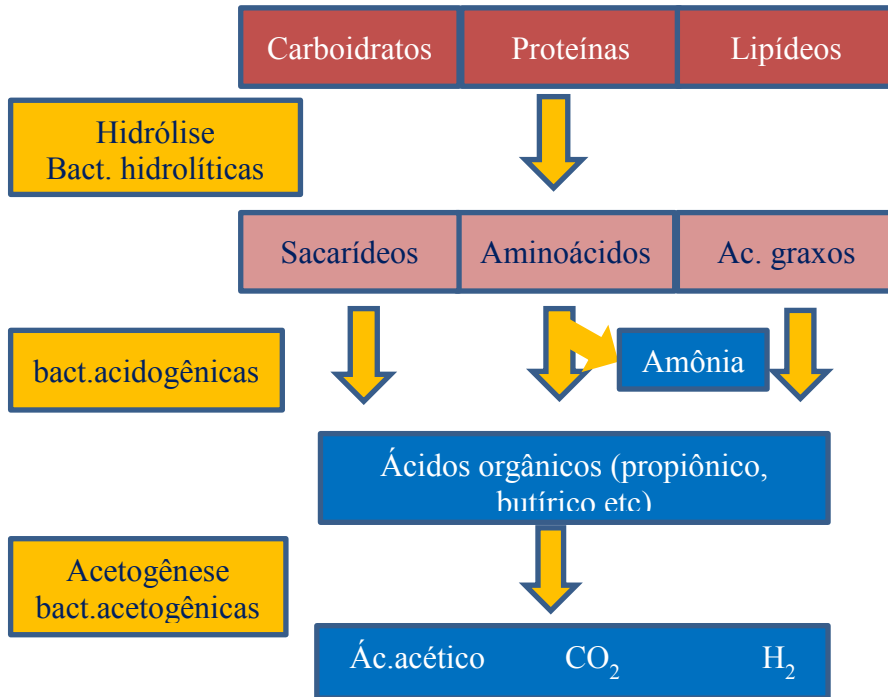
Figura 2. Etapa aeróbia da biodegradação em aterro sanitário.



Fonte: Esquema elaborado pela autora.

Logo após, dá-se início à degradação anaeróbia que se divide em duas fases. Na primeira delas, chamada de fermentação ácida (Fig. 3), os organismos facultativos ou anaeróbios decompõem as substâncias orgânicas iniciais, como proteínas, graxas e hidratos de carbono em moléculas menores, amônia, ácido acético,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

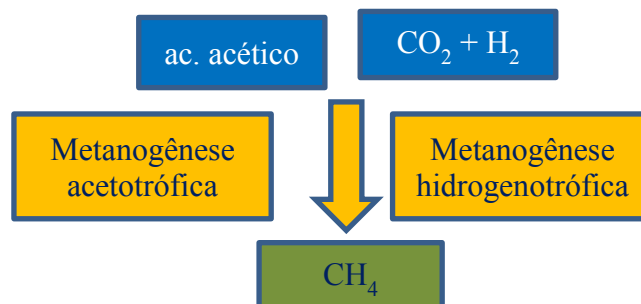
Figura 3. Etapa anaeróbia da biodegradação em aterro sanitário, fermentação ácida.



Fonte: Esquema elaborado pela autora.

Na segunda fase, conhecida como fermentação metanogênica (Fig. 4), organismos estritamente anaeróbios decompõem os produtos da fermentação ácida e os convertem em  $\text{CH}_4$ , substâncias húmicas e água. Tais substâncias húmicas são responsáveis pela coloração parda encontrada no lixiviado (chorume).

Figura 4. Etapa anaeróbia da biodegradação em aterro sanitário, fermentação metanogênica.



Fonte: Esquema elaborado pela autora.

Se o chorume é coletado durante a fase ácida, quando o aterro é jovem e não atingiu a fase estável de fermentação anaeróbia, o pH é baixo e as concentrações de DQO e COT são muito altas. Durante a fase metanogênica (depois de 1 a 4 anos), as concentrações de DQO e COT diminuem e a concentração de nitrogênio amoniacal aumenta gradativamente, até chegar a valores de 4.000 mg/L (SEGATO; SILVA, 2000)

De acordo com Tavares (2012), altas concentrações de nitrogênio amoniacal na composição do lixiviado, quando descartadas indevidamente em cursos d'água, podem ser tóxicas a biota dos ecossistemas aquáticos por causar crescimento exagerado de algas e depleção de oxigênio dissolvido na água. Em sistemas de tratamento biológicos, as altas concentrações deste composto podem causar problemas de odor e ser tóxicas às bactérias decompositoras.

O chorume recebe compostos orgânicos e inorgânicos entre os quais diversas substâncias tóxicas provenientes da disposição inadequada de resíduos pela população. Além destas substâncias, diversos organismos patogênicos são veiculados pelo chorume, podendo causar diversos danos ambientais, estendendo-se às comunidades vegetais e animais da região e a população humana que dela se utilize.

A umidade tem grande influência na formação do chorume uma vez que um alto teor de umidade favorece a decomposição anaeróbia. A produção de chorume depende principalmente da topografia, geologia, regime e intensidade das chuvas. As águas de chuva, bem como de nascentes, percolam através do lixo e carregam o chorume e a matéria orgânica dando origem ao líquido percolado. O volume de percolado produzido em aterros sanitários depende dos seguintes fatores: precipitação na área do aterro, escoamento superficial e/ou infiltração subterrânea, umidade natural do lixo, grau de compactação, capacidade do solo em reter umidade, entre outros (SEGATO; SILVA, 2000)

### **3.2. Técnicas de tratamento de chorume**

Várias técnicas para tratamento de chorume vêm sendo empregadas, dentre as quais pode-se destacar:

**“Stripping” de amônia:** Constitui um método eficiente no tratamento de efluentes com alta concentração de nitrogênio amoniacal. Trata-se de um processo físico onde ocorre troca de massa entre líquido e gás, o líquido entra por cima da torre de stripping enquanto o ar é injetado por baixo. A troca de massa ocorre, portanto, em contracorrente. Este processo também é químico devido à necessidade da adição de solução alcalinizante, que pode ser à base de soda

cáustica, de modo a deslocar o equilíbrio químico da reação e liberar o gás amônia. Esse gás deve passar por um lavador de gases que utiliza o processo de absorção química usando ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ainda o ácido fosfórico, formando os respectivos sais de amônio, sulfato de amônio, cloreto de amônio ou ainda fosfato de amônio. O sal produzido tem valor econômico e, dependendo das concentrações de nutrientes (N, S, P), pode ser usado como nutriente desde que atenda as concentrações mínimas estabelecidas pela portaria nº 01 de 1983 do Ministério da Agricultura (LANZA, 2016).

**Precipitação química:** Esse método envolve a adição de produtos químicos que promovem a remoção de substâncias dissolvidas e suspensas por sedimentação como compostos orgânicos não biodegradáveis, nitrogênio amoniacal e metais pesados. Utiliza como precipitantes químicos: fosfato de amônia e magnésio conhecido como struvita ou PAM, e hidróxido de cálcio ou cal hidratada, dependendo do alvo de remoção (GOMES, 2009),

**Coagulação/floculação:** Consiste em desestabilizar as partículas coloidais pela ação de um agente coagulante que é empregado imediatamente antes do processo de floculação, que promove a aglomeração dessas partículas mediante de agitação suave, formando flocos. Os principais fatores relacionados ao processo são: a natureza química do coagulante, o pH, a velocidade e tempo de mistura. O sulfato de alumínio tem sido o coagulante mais utilizado no tratamento dos chorumes, mas existem outros que também podem ser utilizados, tais como o sulfato ferroso, o sulfato férrico e o aluminato de sódio (GOMES, 2009).

**Processos oxidativos avançados:** Envolvem a geração de radicais hidroxila, altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Para produzir esses ânions são utilizados oxidantes fortes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio que promovem remoção de sólidos dissolvidos, ferro e manganês e a mineralização completa dos poluentes (BAHÉ, 2008).

**Processo eletroquímico direto:** A eletrólise é um processo eletroquímico que corre quando se aplica uma diferença de potencial elétrico a dois ou mais eletrodos submersos em uma solução condutora. Devido à eletrólise diversos fenômenos físico-químicos podem ocorrer tais como: precipitação química, sedimentação, formação de gases, oxidação e redução de compostos, etc.. Estes processos podem ser direcionados de acordo com o material dos eletrodos, a diferença de potencial aplicada ao sistema e os compostos presentes na solução. O processo eletroquímico pode efetivamente reduzir dois principais poluentes presentes no lixiviado de aterro sanitário, a matéria orgânica e o nitrogênio amoniacal (MORAES; BERTAZZOLI; 2005; MANDAL; DUBEY; GUPTA, 2017).

**Sistemas de evaporação:** A evaporação do chorume permite elevada diminuição de seu volume. Para realizar o processo pode-se fazer uso da energia solar conduzindo a uma evaporação natural, ou a queima do gás do aterro, o que caracteriza uma evaporação forçada. A tecnologia de evaporação tem baixo custo de implantação e é de fácil manutenção. A evaporação natural se aplica a regiões de altos índices de insolação (regiões tropicais e subtropicais, por exemplo) e a evaporação forçada possibilita, ainda, a geração de créditos de carbono, fatores que estimularam o emprego de evaporadores convencionais em alguns aterros no Brasil (São Paulo, Bahia e Rio de Janeiro) (GOMES, 2009).

**Sistemas de membranas:** Nos últimos 20 anos, tratamentos mais eficazes baseados na tecnologia de membrana emergiram como uma alternativa de tratamento viável para cumprir os regulamentos de qualidade da água na maioria dos países. A membrana é uma barreira que retém todas as partículas, coloides, bactérias e vírus, proporcionando uma completa desinfecção da água tratada. A alta qualidade e a menor flutuação do efluente final são as especificações importantes dos processos de membrana (HASHEMI et al., 2015).

**Processos de tratamento por adsorção:** A adsorção é um fenômeno de superfície no qual ocorre transferência de massa: uma substância é transferida da fase líquida para a fase sólida, permanecendo ligada por interações físicas ou químicas. Esse processo pode ser reversível ou irreversível e está relacionado à área disponível do adsorvente, à relação entre massa do adsorvido e massa do adsorvente, pH, temperatura, forças iônicas e natureza química do adsorvente e do adsorvido (GOMES, 2009).

O carvão ativado é usado como referência em tratamentos de água e efluentes. Trata-se de material conhecido por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial e por apresentar diversos grupos funcionais na superfície, contendo oxigênio, que favorecem a adsorção (BARBOSA et al., 2014). A adsorção por meio do emprego de carvão ativado granular e carvão ativado em pó vêm sendo largamente empregada na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos dos chorumes (GOMES, 2009).

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares (HDL) com elevada capacidade de troca aniônica, e vem sendo utilizadas com êxito como adsorventes de contaminantes e ânions entre eles o boro em efluentes industriais (LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003). A estrutura dos HDLs é derivada da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), onde os íons  $Mg^{2+}$  são coordenados octaedricamente por grupos hidroxila, com os octaedros compartilhando arestas, formando camadas neutras, que são mantidas empilhadas mediante ligações de hidrogênio. Os HDLs podem apresentar grande variedade de aplicações: como catalisadores heterogêneos (BÉRES et al., 1999), adsorventes (LAZARIDIS, ASOUHIDOU, 2003; SEIDA, NAKANO, 2002), trocadores aniônicos

(CONCEIÇÃO, 2007) e em aplicações farmacêuticas (COSTA; LADEIRA; COLLI BADINO, 2015). A remoção de ânions de uma solução por HDLs, usualmente, ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção (DELAZARE et al., 2014). Alguns exemplos do processo de remoção mediante a troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de cromo, de fosfatos e boro (DELAZARE et al., 2014; WAJIMA, 2010).

*Moringa oleifera*, planta pertencente à família das *Moringaceae* é nativa da Índia e amplamente cultivada nos trópicos de todo o mundo (KARADI et al., 2006). Cresce rapidamente sendo capaz de sobreviver em solos pobres, requerendo o mínimo de atenção, e em longos períodos de seca (McCONNACHIE et al., 1999). Segundo JOLY (1979), *M. oleifera* é uma planta arbórea com longas vagens verdes, sementes aladas, folhas pequenas e flores brancas perfumadas. As sementes têm sido usadas para remoção de matéria orgânica e clarificação de águas de rios em regiões onde não existe tratamento convencional. Segundo Paterniani, Mantovani e Sant'anna (2009), a utilização do agente coagulante da *M. oleifera* apresentou resultados significativos, podendo ser considerada como uma técnica alternativa para o tratamento de água. Bhuptawat, Folkard e Chaudhari (2007), utilizaram extrato aquoso de sementes de moringa no tratamento de esgoto resultando em diminuição da DQO superior a 50%. A combinação de doses de 100mg/L de extrato com 10mg/L de alume aumentou a remoção de DQO em 64%. A extração de proteínas das sementes de *M. oleifera* com soluções salinas e seu uso posterior na vinhaça resultaram em uma remoção de 53-64% da cor inicial (PRASAD, 2009). O uso de moringa no tratamento de efluentes de usinas de extração de óleo de palma permitiu eliminar 95% dos sólidos em suspensão e diminuir a DQO em 52,2% (BHATIA; OTHMAN; AHMAD, 2007).

**Sistema de lagoas:** Formado por lagoas artificiais preparadas para receber efluentes orgânicos. A degradação dos compostos orgânicos é feita por microrganismos presentes na lagoa por reações que podem ser aeróbias, anaeróbias ou a combinação das duas. Os sistemas de lagoas são projetados para potencializar ao máximo as reações. A temperatura e a insolação são fatores fundamentais na regulação dos processos de degradação, tornando este sistema mais eficiente em climas tropicais e subtropicais (BAHÉ, 2008; GOMES, 2009).

**Filtros biológicos:** são reatores preenchidos com material inerte (pedra, plástico, etc.), que serve de base para a microbiota se fixar e formar os biofilmes. A biomassa microbiana aderida degrada a matéria orgânica do efluente que passa pelo reator. Os reatores podem ser aeróbios e anaeróbios (BAHÉ, 2008; GOMES, 2009).

Estes dois métodos biológicos são os empregados na Usina de tratamento de chorume do terreno sanitário de Rio Claro – SP.

### 3.3 Estação de tratamento de chorume de Rio Claro (SP)

Em junho de 2013, Rio Claro passou a ter estação de tratamento de chorume dentro do aterro sanitário. Segundo informações (G<sub>1</sub> ARARAQUARA E SÃO CARLOS, 2013), a cidade gera por mês 4,8 mil toneladas de lixo, que é levado para o aterro sanitário (Fig. 5), resultando numa produção de cerca 600m<sup>3</sup>/mês de chorume.

Figura 5. Aterro sanitário de Rio Claro - SP.



Fonte: Imprensa Municipal De Rio Claro (2014).

Em duas ocasiões, a Prefeitura de Rio Claro tentou tratar o líquido no aterro, mas o resultado não foi o esperado. Em 2011, o aterro chegou a ser considerado inadequado pelo levantamento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Desta forma, a empresa que o opera o serviço e o poder público precisaram fazer várias mudanças para adequar o aterro as normas determinadas pela legislação. Por mês, até 30 caminhões de chorume chegavam a ser transportados. Porém o transporte deste resíduo além de ser perigoso por se tratar de material altamente contaminado, ainda torna o processo dispendioso. Neste contexto, a implantação de uma estação de tratamento de chorume tornou-se viável (Fig.6).

Segundo Consórcio Pcj- Proteção Aos Mananciais (2013), a estação tem capacidade para tratar até 1500m<sup>3</sup> mensais. A expectativa é tratar 600m<sup>3</sup>/mês (40 caminhões) provenientes do aterro de Rio Claro, o que abre a possibilidade de tratar o chorume de aterros de outros municípios da região.

Figura 6. Estação de tratamento de Rio Claro – SP



Fonte: Idéia Sustentável (2014)

### 3.4. Disposição do chorume no ambiente

Segundo Tedesco et al. (2008), o solo possui capacidade de oxidar ou precipitar poluentes removendo-os da cadeia alimentar de maneira mais eficiente que o ar ou a água. Embora a disposição de resíduos no solo seja alvo de muitas discussões e controvérsias, devido ao seu potencial tóxico, o uso do chorume como fertilizante tem sido sugerido por alguns autores (JONES; WILLIAMSON; OWEN, 2006). Os investimentos na adubação mineral normalmente são elevados e o uso de resíduos das atividades antrópicas resulta em um meio de promover adubação com diminuição de custos. Além disso, a disposição desses resíduos no solo tem sido sugerida para recuperação de áreas degradadas (TEDESCO et al., 2008).

Os teores de N-amoniaco e de material orgânico estabilizado são características que tornam o lixiviado de aterro potencialmente poluidor, porém estas características são também importantes para utilização deste resíduo na agricultura. De acordo com Bayer e Mielniczuk (2008), o resíduo condiciona determinadas características ao solo, sendo elas químicas, como a disponibilidade de nutrientes, a capacidade de troca catiônica e a complexação de elementos tóxicos e micronutrientes; físicas, como a melhora da agregação do solo; e também características microbiológicas, por se tratar de uma fonte de carbono, energia e nutrientes para os microrganismos.

A contaminação por metais pesados é uma das principais preocupações quando há lançamento de efluentes em solo. Porém, a concentração destes metais se torna pequena, em lixiviados de aterros sanitários em fase de envelhecimento, na fase metanogênica. Esses baixos teores são atribuídos ao fato de que o chorume produzido nesta fase apresenta pH alcalino, o

que contribui para manter os metais em sua forma insolúvel (SANTOS, 2010). A baixa concentração de metais no chorume faz com que esses elementos não sejam limitantes à sua disposição em áreas agrícolas. Entretanto, esse produto carrega consigo alta carga orgânica e minerais dissolvidos, como o N-amoniaco, potássio e sódio que, quando em altas concentrações no solo, podem proporcionar impactos negativos no ambiente.

### 3.5 Avaliação de toxicidade de efluentes

Convencionalmente, a avaliação de perigo do lixiviado de aterro é baseada na identificação de contaminantes individuais mediante análises químicas. Embora, estas análises possam determinar o conjunto de contaminantes presentes, em muitos casos, uma grande parte dos poluentes tóxicos, permanecem não detectados (GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017).

Para avaliação do potencial poluente do lixiviado de aterro sanitário, ensaios com organismos testes têm sido indicados. Deve-se considerar que o efeito tóxico sobre os sistemas biológicos é exercido pela ação combinada de todas as substâncias nocivas presentes no meio, incluindo aquelas que não são tóxicas por si mesmas, mas que afetam as propriedades físico-químicas do sistema e conseqüentemente as condições de vida dos organismos (RONCO; BAEZ; GRANADOS, 2004). A interação entre diferentes métodos de avaliação de potenciais tóxicos fornecem uma visão mais global e abrangente sobre o efeito de um agente químico. Os testes toxicológicos fornecem dados compreensíveis sobre os efeitos prejudiciais em organismos teste, além de permitir a avaliação dos efeitos combinados de substâncias tóxicas sobre os organismos (FISKESJO, 1988; LEME; MARIN-MORALES, 2009).

Malara e Oleszczuk (2013) aplicaram testes comerciais para a avaliação da toxicidade de lixiviados de solos alterados por lodo de esgoto, como: Microtox (*Vibrio fischeri*), Ensaio microbiano para avaliação de risco tóxico (dez bactérias e uma levedura), Protoxkit F™ (*Tetrahymena thermophila*), Rotoxkit F™ (*Brachionus calyciflorus*) e Daphtoxkit F™ (*Daphnia magna*). Kalčíková et al. (2015), submetem lixiviado de aterro, usado para co-disposição de resíduos municipais e de curtumes, aos tratamentos de coagulação, remoção por ar, adsorção por carbono ativado granular e oxidação por Fenton com o objetivo de diminuir a toxicidade do lixiviado. A aplicação de bioensaios foi útil para avaliar a adequação dos métodos de tratamento e demonstrou que eles são, juntamente com parâmetros físico-químicos, uma parte indispensável para monitorar a eficiência do tratamento. Chu, Zhu e Liu (2015) também consideraram bioensaios para avaliar a toxicidade e a eficiência de tratamento eletroquímico do lixiviado de aterro biotratado usando um cátodo contido em nanocombustível de carbono

poroso. Gupta e Paulraj (2017) utilizaram *Triticum aestivum* (trigo) como organismo teste para avaliar toxicidade de lixiviados coletados do aterro de Ghazipur, Nova Delhi. O objetivo principal deste estudo foi avaliar a toxicidade do lixiviado de aterro e estabelecer uma possível correlação entre os parâmetros físico-químicos medidos e a toxicidade resultante. A análise estatística mostrou que a toxicidade dependia da concentração de metais pesados (Pb, Cu), condutividade e matéria orgânica (COD e BOD<sub>5</sub>). Fauziah, Izzati e Agamuthu (2013) utilizaram a espécie de peixe *Anabas testudineus* com o objetivo de determinar o efeito de toxicidade de diferentes tipos de lixiviados de aterro. Foram observados efeitos como a descoloração dos peixes expostos, devido à perda de pigmento causada, provavelmente, pela intoxicação por amônia. Mudanças comportamentais incluíram desordem de natação, perda de equilíbrio, ação de pulo incomum e debilidade nas atividades gerais, estas provavelmente devido ao efeito da neurotoxina influenciada pela exposição ao lixiviado. Além de alta taxa de mortalidade.

O teste ecotoxicológico mede os efeitos de diferentes concentrações de uma amostra em indivíduos de uma determinada espécie. A concentração de efeito CE<sub>50</sub> ou a concentração letal CL<sub>50</sub> corresponde à concentração da amostra responsável pelo efeito em 50 % dos organismos testados. Estes testes podem ser agudos ou crônicos, dependendo da sua duração e o efeito observado. No caso dos testes agudos o efeito avaliado relaciona-se às taxas de mortalidade, de imobilização ou de inibição do crescimento e quanto menor for este valor, mais elevada é a toxicidade da amostra (ECOTOXICOLOGIA, 2017).

Os testes de toxicidade estabelecem limites de concentração ou quantidade de substâncias químicas aceitáveis no ambiente, por meio de estudos sobre os efeitos tóxicos dessas substâncias nos organismos e nos ecossistemas, desta forma o uso de bioensaios tem sido desenvolvidos e devem ser considerados como uma tendência na avaliação da eficiência de tratamentos. O uso de bioensaios como ferramentas de triagem para caracterizar contaminantes em uma variedade de matrizes ambientais como lixiviados de aterro tornou-se uma ferramenta popular e poderosa no campo da toxicologia ambiental (WILKE et al, 2008).

## **4 CAPÍTULO 1**

Nesta primeira etapa do trabalho foram avaliadas as características físico-químicas, microbiológicas e de toxicidade do chorume bruto e tratado da Estação de tratamento de Rio Claro-SP. Foram colhidas amostras em períodos de estiagem e de chuvas, para constatação da eficiência do tratamento desenvolvido na estação. Além disso, foram analisadas as possibilidades de tratamento biológico com microrganismos isolados do próprio chorume e com microalgas.

### **4.1. MATERIAL E MÉTODOS**

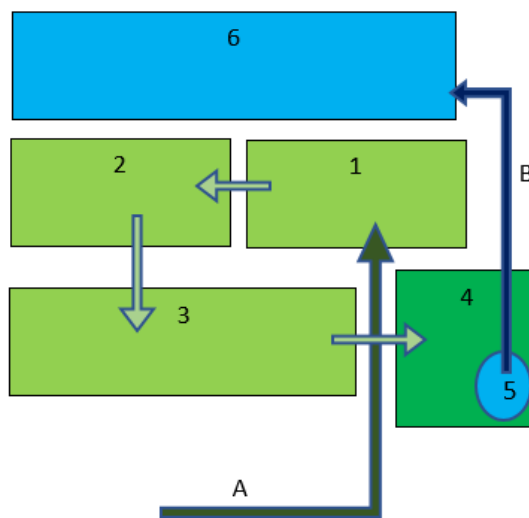
#### **4.1.1. Caracterização do chorume bruto e tratado proveniente da Estação e tratamento de chorume de Rio Claro – SP**

O chorume foi submetido às análises determinadas pelo artigo 18 do decreto lei 8468/1976 (SÃO PAULO, 1976) e pela resolução Conama 430/2011 (BRASIL, 2011), que trata dos padrões de emissão de efluentes, além de outras análises complementares para uma melhor caracterização das amostras. Foram feitas 4 coletas 2 em períodos secos (julho /2014 e agosto/2015) e 2 em períodos chuvosos (março/2015 e fevereiro/2016) para verificação da variação média dos componentes do chorume.

A estação de tratamento funciona da seguinte maneira: o chorume é transportado por drenos até a estação e deságua em três lagoas consecutivas que servem de reservatório e decantação. Na terceira há o bombeamento do líquido para um reator microbiológico e posteriormente para um sistema de filtros. Todo o material líquido vai para a quarta lagoa, de onde partirá para o destino final (Fig. 7).

As coletas de choroço bruto foram feitas na tubulação antes de desaguar no reservatório (Fig. 7, ducto A) e as coletas de choroço tratado na saída logo após o tratamento (Fig. 7, reservatório 6). Na segunda coleta não foi permitida a entrada na estação para coleta de choroço tratado, assim o choroço coletado foi retirado após tratamento, mas na tubulação (Fig.7, ducto B) que deságua na quarta piscina onde é armazenado o choroço tratado para descarte.

Figura 7. Esquema da estação de tratamento de choroço de Rio Claro -SP. 1, 2 e 3: lagoas de armazenamento de choroço bruto; 4: reator microbiológico e sistema de filtragens; 5: reservatório de choroço tratado; 6: lagoa de armazenamento de choroço tratado; A: ducto que traz choroço bruto do aterro; B: ducto que leva choroço tratado para a quarta piscina.



Fonte: Esquema elaborado pela autora.

As amostras coletadas na estação de tratamento de choroço de acordo com APHA SMEWW (2012), foram acondicionadas em bolsas térmicas, mantidas entre 5 e 10°C e transportadas ao laboratório.

#### 4.1.1.1. Análises microbiológicas

As análises microbiológicas foram realizadas imediatamente após a chegada das amostras no laboratório.

**Contagem microbiana:** Procedeu-se a contagem de bactérias heterotróficas totais pela técnica “Pour-Plate” em meio Plate Count Agar com adição de actidiona (5ppm), segundo norma técnica L. 5.201 (CETESB, 1986). Para contagem de leveduras e fungos filamentosos, efetuou-se plaqueamento “Spread-Plate” em meio Sabouraud Dextrose Agar com adição de

antibiótico (cloranfenicol, 5ppm). As placas com bactérias foram mantidas em estufa à temperatura de 35°C por 24 horas e as com fungos e leveduras a 28°C por 72 horas.

Para contagem de coliformes totais e *Escherichia coli*, as amostras foram diluídas 100 vezes e analisadas pelo método Colilert®.

#### 4.1.1.2. Análises físico-químicas

Condutividade, foi determinada por condutivímetro (Marte®, model MD-11), pH, por pHmetro (Digimed®, model DM-22). Turbidez, por espectrofotômetro (Nanocolor® Marchery-Nagel). Cor verdadeira, as amostras foram filtradas (kit membrana 0,45µm) e analisadas por determinação fotométrica (Nanocolor® spectrophotometer Marchery-Nagel, λ 433nm). Sólidos sedimentáveis em cone Imhoff.

Cloretos foram determinados pelo método de Mohr (TITRATIONS.INFO, 2016). Amônia por eletrodo seletivo para íon de amônia (Thermo Fisher Scientific, Orion Products). Fenóis, cianetos, sulfetos e sulfatos, Alumínio, Arsênio, Boro, Bário, Cádmiio, Cobre, Cromo, Cromo hexavalente, Estanho, Ferro solúvel, Fluoretos, Manganês, Mercúrio, Níquel, Prata, Selênio, Sódio e Zinco foram determinados no Laboratório de Análises Ambientais São Lucas - Rio Claro -SP. De acordo com a tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros analisados e metodologia usada no Laboratório São Lucas Análises Ambientais.

Parâmetros	Métodos
Arsênico e antimônio	Antimônio e arsênico (absorção atômica, redução boro-hidreto) (USEPA, 1994)
Metais totais	Espectrometria de emissão atômica – plasma acoplado indutivamente (USEPA, 2007) Método: 3030E (APHA SMEWW, 2012) Método: 3500 Cr B (APHA SMEWW, 2012)
Metais dissolvidos	Método 3030E (APHA SMEWW, 2012) Espectrometria de emissão atômica – plasma acoplado indutivamente (USEPA, 2007)
Mercúrio	Mercúrio em resíduos líquidos (Manual técnica de vapor-frio) (USEPA, 1994) Espectrometria de emissão atômica – plasma acoplado indutivamente (USEPA, 2007)
Ânions	Determinação de ânions inorgânicos em água potável por cromatografia iônica (USEPA, 1997)
Cianetos	Método: 4500-Cn <sup>-</sup> , D e E (APHA SMEWW, 2012)
Sulfetos	Método: 4500-S2 <sup>-</sup> D (APHA SMEWW, 2012)

Fonte: Laboratório de análises ambientais São Lucas, Rio Claro – SP.

DBO<sub>5</sub> (Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) de acordo com APHA SMEWW (2012).

#### **4.1.1.3. Análises de toxicidade**

Os ensaios de toxicidade com os microcrustáceos *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e com o verme platelminto *Dugesia tigrina* foram realizados no Laboratório de Toxicidade de Águas do Departamento de Bioquímica e Microbiologia.

##### **4.1.1.3.1. Ensaios de toxicidade com *Daphnia similis***

Os ensaios de toxicidade aguda com microcrustáceo *D. similis*, foram conduzidos segundo a NBR 12713 (ABNT, 2009). O CE<sub>50</sub>, concentração mínima capaz de causar efeito deletério em 50% dos organismos testes, foi determinado para as 4 coletas.

As análises estatísticas dos resultados (CE<sub>50</sub>) foram calculados pelo método Trimmed Spearman-Kärber usando o *software* Jsphear (HAMILTON; RUSSO; THURFTON., 1977).

##### **4.1.1.3.2. Ensaios de toxicidade com *Ceriodaphnia dubia***

Os ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *C. dubia* foram realizados segundo a NBR 13373 (ABNT, 2010). O ICP<sub>50</sub>, concentração de inibição: concentração real da amostra que causa redução de 50% na reprodução dos organismos-testes em relação ao controle foi determinado para a primeira coleta.

As análises estatísticas dos resultados (ICP<sub>50</sub>) foram calculadas pela prova de Fisher utilizando o *software* TOXSTAT versão 3.5<sup>®</sup> (WEST; GULLEY, 1996).

##### **4.1.1.3.3. Ensaios de toxicidade com *Dugesia tigrina***

Os ensaios de toxicidade aguda com o verme platelminto, *D. tigrina*, popularmente conhecido como planária, foram realizados com chorume bruto e tratado nas concentrações 1 e 2%, com 4 réplicas para cada tratamento e controle, com 10 organismos neonatos (0 a 10 dias de vida) em cada recipiente. As leituras de sobrevivência foram feitas em dias alternados por 30 dias (NOVAES et al., 2014). Os organismos foram alimentados 1 vez por semana e os recipientes esgotados e completados novamente com chorumes nas concentrações citadas. As

amostras foram mantidas congeladas durante o período do teste. Este bioensaio foi conduzido para a primeira coleta.

#### **4.1.2. Ensaio de despoluição com microrganismos isolados do chorume**

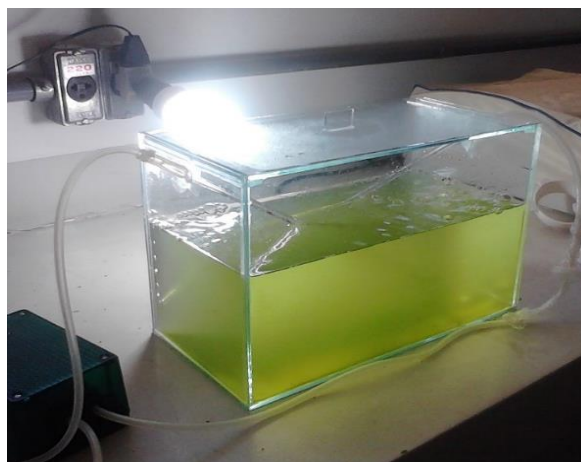
A obtenção do inóculo foi feita mediante plaqueamento do chorume segundo item 4.1.1 sem adição de actidiona e antibióticos. As colônias crescidas foram transferidas para erlenmeyers contendo chorume diluído a 50% com 0,5% de melão. Os frascos foram mantidos sob agitação por 48h. O melão foi usado como fonte de carboidratos para ativar o inóculo. Este produto foi escolhido por ser um subproduto das usinas de açúcar, haver disponibilidade e ser de fácil aquisição na região. Este melão foi fornecido pela Usina Rio Pardo instalada no município de Cerqueira César – SP.

Frascos contendo 100mL de chorume bruto com e sem adição de 0,5 e 2% de melão, foram inoculados com 1mL do inóculo obtido e mantidos sob agitação e temperatura ambiente por 96 horas. O objetivo deste experimento foi definir o fator restritivo para o crescimento microbiano no chorume. Após este período foram analisadas DBO<sub>5</sub>, DQO e amônia. Foram feitas contagens microbianas iniciais e finais. O experimento foi conduzido em triplicata.

#### **4.1.3. Ensaio de despoluição com microalgas**

As microalgas foram fornecidas pelo Prof. Dr. Luiz Eduardo Aparecido Grassi, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS). As algas foram cultivadas em aquário contendo meio de cultura para algas verdes unicelulares segundo NBR13373 (ABNT, 2010) (Fig. 8).

Figura 8. Aquário para cultivo de algas unicelulares.



Fonte: Foto feita pela autora.

Frascos contendo 200mL de chorume bruto nas concentrações 10; 25; 50 e 100% foram inoculados com 5mL da cultura mista de algas e mantidos sob aeração, iluminação artificial e temperatura ambiente (Fig. 9). Foram feitas contagens em câmara de Neubauer inicial, com 24; 72; 144; 216 e 312horas. Após este período foram centrifugadas e analisadas DBO<sub>5</sub>, DQO e amônia. O experimento foi conduzido em duplicata e um controle (sem inóculo) para cada concentração.

Figura 9. Chorume inoculado com algas.



Fonte: Foto feita pela autora.

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.2.1 Caracterização do chorume bruto**

Os resultados da caracterização dos chorumes bruto e tratado estão apresentados nas tabelas 3; 4 e 5. A análise destas tabelas permite a constatação de que os parâmetros que elevam a toxicidade do chorume e que estão em desacordo com a legislação mantiveram-se nas 4 coletas independentemente do período analisado (seco ou chuvoso).

#### **4.2.1.1 Contagem microbiana**

Os resultados registrados na tabela 3, indicam que no chorume bruto, as quantidades de bactérias heterotróficas totais e fungos apresentam valores baixos se comparados aos de efluentes provenientes de esgoto doméstico. Isto permite supor que as condições deste chorume não são favoráveis ao crescimento microbiológico, podendo prejudicar um tratamento biológico baseado apenas na biodegradação. Após tratamento feito na estação não houve alteração efetiva nas contagens de bactérias e fungos. No chorume bruto, os índices de coliformes totais e *E. coli* estão acima do valor máximo permitido para descarte em rios de classe 2 (VMPr), segundo o artigo 11 (SÃO PAULO, 1976) (Tab. 3). Este padrão de comparação foi adotado por serem os rios desta região do estado de São Paulo, em sua maioria, de classe 2. Após tratamento esses índices diminuíram e adequaram-se à legislação.

Tabela 3. Quantificação de fungos, bactérias, coliformes totais e *E. coli* das 4 coletas dos chorumes bruto (B) e tratado (T). VMPr - valor máximo permitido para rios classe 2 pelo artigo11 (SÃO PAULO, 1976).

Parâmetros	Amostras								VMPr
	1		2		3		4		
	B	T	B	T	B	T	B	T	
Bactérias heterotróficas (10 <sup>4</sup> UFC/mL)	2,4	2	2,8	24	1,8	3,7	13	43	NA
Fungos (UFC/mL)	2,6	7,6	8	4	10	<100	5	3	NA
Coliformes totais (NMP/100mL)	16500	1090	14280	1010	19500	1200	21430	1500	5000
<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	980	<100	940	<100	900	<100	740	<100	100

Fonte: Dados da pesquisa. NA: não se aplica.

#### 4.2.1.2 Análises físico-químicas

Dentre os parâmetros inseridos na tabela 4, pH e sólidos sedimentáveis estão enquadrados nos valores determinados pela legislação. Com relação aos demais parâmetros, embora não haja valores determinados pelas normas que regem os lançamentos de efluentes, os resultados indicam índices que com probabilidade elevada causarão impactos em um tratamento microbiológico ou no ambiente em que este lixiviado possa, eventualmente, ser descartado.

A condutividade de rios de água doce varia entre 0 e 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; água de rios marginais de 800-1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; água salobra de 1600-4800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; água salina acima de 4.800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e água do mar em torno de 51500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (AGSOLVE, 2016). Os valores registrados na tabela 4 estão acima dos valores dos corpos receptores de água doce e enquadram-se entre os valores de água salina e marinha. A condutividade está relacionada diretamente com a salinidade (OLIVEIRA; CAMPOS; MEDEIROS, 2010). A introdução de um efluente com elevada salinidade pode desestabilizar o equilíbrio osmótico da biota presente no corpo receptor na região de lançamento do lixiviado. O tratamento diminuiu a condutividade, mas ainda manteve os índices elevados.

Quanto a cor verdadeira os valores encontrados são altos (tabela 4), considerando-se o valor máximo de cor permitido de 15U.C. na água distribuída para população (BRASIL, 2011). Nos rios a alteração na cor da água é devida à presença de substâncias de origem natural como ácidos húmicos e fúlvicos e presença de metais característicos das rochas locais que passaram por processo de dissolução, responsáveis pela cor amarelada da água. Oliveira; Campos; Medeiros

(2010) consideraram 75 Pt Co/L valor acima do aceitável para rio de classe 2. A remoção de cor atingida pelo tratamento não chega a 10%.

A turbidez é provocada pela presença de partículas suspensas na água, o valor máximo permitido de turbidez na água de abastecimento público é de 5,0 NTU (SABESP, 2016). Os valores de turbidez do chorume alcançam valores acima de 88 NTU, sendo que o tratamento aplicado removeu em média 36% (tabela 4).

Segundo AMOR et al. (2015) o lixiviado de aterro novo (<5 anos) é normalmente caracterizado por altas concentrações DBO (4000-15000 mg O<sub>2</sub>/L) e DQO (25.000-60.000 mgO<sub>2</sub>/L), concentração de amônia de 500-2000 mg/L, relação BOD<sub>5</sub> / COD de 0,15 a 0,25 e pH 4. Os valores registrados na tabela 4 demonstram que o chorume amostrado encontra-se em fase de envelhecimento com DQO e DBO<sub>5</sub> com médias em torno de 3400mg/L e 600mg/L respectivamente, com relação DBO/DQO de 0,17 e pH acima de 7, entrando na fase metanogênica. O tratamento consegue remover em média 16% da DQO e 57% da DBO<sub>5</sub>, porém este índice não alcança o imposto pela legislação que determina 80% de remoção de DBO<sub>5</sub> (SÃO PAULO, 1976).

Os índices de remoção de cor, turbidez, DQO e DBO alcançados pelo tratamento não foram observados na coleta 2 (tab. 4), evidenciando problemas no funcionamento da estação de tratamento no dia de coleta.

Tabela 4. Análises de pH, condutividade, cor, turbidez, sólidos sedimentáveis, sólidos totais, DQO e DBO<sub>5</sub> dos chorumes bruto (B) e tratado (T). VMP – valor máximo permitido pelo artigo18 (SÃO PAULO, 1976).

Parâmetros	Coletas								VMP
	1		2		3		4		
	B	T	B	T	B	T	B	T	
pH	7,75	8,11	8,11	8,48	7,72	8,64	7,62	8,15	5-9
Condutividade (mS/cm)	26,05	17,36	22,21	20,42	28,92	25,19	32,73	16,15	Na
Cor verdadeira (Pt Co/L)	5340	5080	5660	5640	6400	6000	6980	6500	Na
Turbidez (NTU)	89,8	57,4	98,2	90,2	88,5	56,6	102	78,4	Na
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
DQO (mg/L)	3600	2800	2720	2712	4576	4106	2677	2242	Na
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	264	119	636	636	516	180	643	359	60

Fonte: Dados da pesquisa.

Com relação aos metais analisados inseridos na tabela 5, de acordo com o artigo 18 do Decreto Estadual 8468-1976, apenas o Boro apresenta valor acima do permitido por lei. O boro está presente na composição de vidros, aditivos para fibra de vidro, cerâmicas, inseticidas e fertilizantes. O aparecimento deste elemento em quantidade acima do esperado no lixiviado, deve-se provavelmente a introdução de lixo industrial no aterro sanitário. Rio Claro e cidades vizinhas como Santa Gertrudes e Cordeirópolis fazem parte de importante polo cerâmico do Estado de São Paulo. Até o ano de 2002, todo o resíduo urbano coletado do município de Santa Gertrudes, cerca de 2,1 toneladas diárias, era enviado ao Aterro Sanitário de Rio Claro (DOMINGOS, 2004). Além disso, no município de Rio Claro existem indústrias de fibra de vidro. Hoje os resíduos industriais não são misturados aos resíduos domésticos, mas como chorume produzido no aterro é proveniente de cavas antigas e novas, talvez esse excesso de boro seja oriundo do percolado destas cavas antigas.

Os valores máximos de sódio e de cloretos descartados em efluentes não são determinados pela legislação, porém a ciência descreve que estes elementos podem causar desequilíbrio osmótico em corpos receptores no ponto de seu lançamento e desestabilização do solo afetando o crescimento de plantas.

O sódio é um elemento que está presente na forma de sais altamente solúveis em quase todas as águas podendo ser considerado um dos elementos mais abundantes na Terra (CETESB, 2009). No chorume a concentração de sódio atingiu valores acima de 1700mg/L (tabela 3). O limite estabelecido pela OMS para sódio nas águas potáveis é 200 mg/L (WHO, 2004).

Os cloretos também apresentaram níveis elevados nas amostras analisadas, comprovando o alto teor de sais contidos no chorume. A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) estabelece o valor máximo de 250 mg/L de cloreto na água potável como padrão aceitável de consumo.

O tratamento aplicado não foi capaz de remover boro, sódio e cloretos eficientemente do chorume.

A presença de amônia em níveis altos (tabela 5) comprova que o lixiviado está numa fase intermediária de envelhecimento, adquirindo características da fase metanogênica onde os níveis de nitrogênio amoniacal podem chegar a 3000-5000mg/L (AMOR et al, 2015). O tratamento removeu em média cerca de 44% da amônia, exceto na coleta 2 onde o índice diminuiu para 10%.

Tabela 5. Análises químicas de metais e não metais do chorume bruto (B) e tratado (T). VMP – valor máximo permitido pelo artigo 18 (SÃO PAULO, 1976). VMPr - valor máximo permitido para rios classe 2 pelo artigo 11 (SÃO PAULO, 1976).

Metais	Coletas (mg/L)								VMP Art.18	VMPr
	1		2		3		4			
	B	T	B	T	B	T	B	T		
Arsênio	0,046	-	0,045	-	0,044	-	0,025	-	0,2	0,1
Bário	0,210	-	0,198	-	0,220	-	0,173	-	5,0	1,0
<b>Boro</b>	<b>7</b>	<b>7,5</b>	<b>7,68</b>	<b>6,38</b>	<b>8,24</b>	<b>6,92</b>	<b>7,2</b>	<b>8,62</b>	<b>5,0</b>	<b>5,0</b>
Cádmio	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	<0,001	-	0,2	0,01
Chumbo	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	0,5	0,1
Cobre	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	1,0	1,0
Cromo	0,300	-	0,198	-	0,259	-	0,151	-	5,0	0,05
Cromo hexavalente	<0,100	-	<0,100	-	<0,100	-	0,05	-	0,1	0,1
Estanho	0,038	-	0,039	-	0,075	-	0,038	-	4,0	2,0
Fe solúvel	1,80	-	1,86	-	1,8	-	0,966	-	15,0	15,0
Fluoreto	<10,000	-	<10,000	-	<10,000	-	<2,000	-	10,0	10,0
Manganês	0,280	-	0,188	-	0,151	-	0,208	-	1,0	1
Mercúrio	<0,0002	-	<0,0002	-	<0,0002	-	<0,0002	-	0,01	0,002
Níquel	<0,130	-	0,186	-	0,251	-	0,119	-	2,0	2,0
Prata	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	0,02	0,02
<b>Sódio</b>	<b>1823</b>	<b>1788</b>	<b>1747</b>	<b>1899</b>	<b>1905</b>	<b>1938</b>	<b>1719</b>	<b>1688</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Selênio	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	<0,005	-	0,02	0,01
Zinco	0,310	-	0,153	-	0,219	-	0,100	-	5,0	5,0
Não metais										
<b>Cloretos</b>	<b>3201</b>	<b>2977</b>	<b>2856</b>	<b>2803</b>	<b>3802</b>	<b>3469</b>	<b>2625</b>	<b>2426</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Cianeto	<0,004	-	<0,004	-	<0,004	-	<0,002	-	0,2	0,2
Sulfeto	<0,002	-	<0,002	-	<0,002	-	<0,002	-	NA	NA
Sulfato	<50,000	-	<50,000	-	<50,000	-	<10,000	-	NA	NA
Fenol	0,066	-	0,042	-	0,061	-	<0,006	-	0,5	0,001
<b>Amônia</b>	<b>2525</b>	<b>1324</b>	<b>3570</b>	<b>3188</b>	<b>2250</b>	<b>1098</b>	<b>2627</b>	<b>1686</b>	<b>NA</b>	<b>0,5</b>

Fonte: Dados da pesquisa. NA: não se aplica. (-) Não quantificado.

#### 4.2.1.3 Ensaios de toxicidade

Os ensaios de toxicidade para *D. similis* foram feitos para as 4 coletas. Os testes com *C. dubia* e *D. tigrina* foram executados apenas para a primeira coleta.

##### 4.2.1.3.1 Ensaio de toxicidade aguda com *D. similis*

Como mostra a tabela 6, tanto o chorume tratado como o bruto apresentam índices de toxicidade elevados. O tratamento do efluente não resultou em melhora na qualidade com relação à toxicidade aguda para *D. similis*.

Tabela 6: Toxicidade para *D. similis*, do chorume bruto e tratado das 4 coletas

	Coletas			
	1	2	3	4
Bruto CE <sub>50</sub> * (%)	3,99	2,82	1,75	1,23
Tratado CE <sub>50</sub> (%)	4,04	3,00	1,78	1,33

\*CE<sub>50</sub> (Concentração mínima capaz de causar efeito deletério em 50% dos organismos testes).

Fonte: Dados da pesquisa.

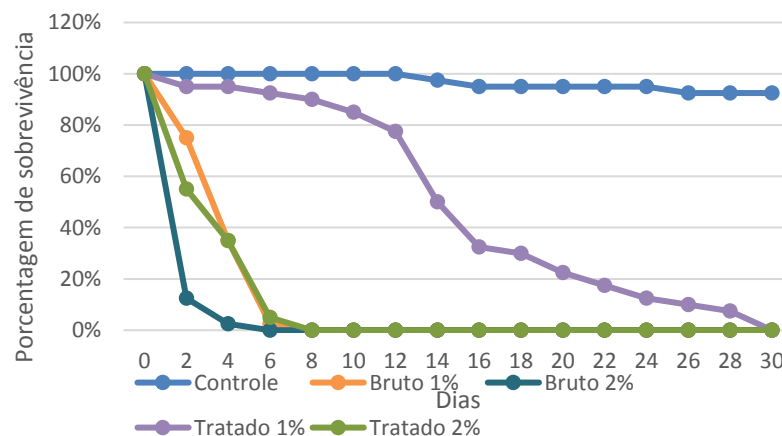
#### 4.2.1.3.2 Ensaio de toxicidade com *C. dubia*

Este teste crônico de 7 dias foi elaborado com chorume bruto e tratado. O ICP<sub>50</sub> (concentração de inibição): concentração real da amostra que causa redução de 50% na reprodução dos organismos-testes em relação ao controle, foi de 0,88% para o chorume bruto e de 0,84% para o tratado. Isso quer dizer que as amostras teriam que ser diluídas a concentrações de 0,88% e 0,84% (bruto e tratado) para que houvesse sobrevivência de 50% dos filhotes de *C. dubia*, o que evidencia um alto grau de toxicidade dos efluentes para este organismo.

#### 4.2.1.3.3 Ensaio de toxicidade com *D. tigrina*

A figura 10 mostra a porcentagem de sobrevivência das planárias frente aos efluentes bruto e tratado em diluições de 1 e 2% durante 30 dias. Devido aos altos índices de condutividade, substâncias tóxicas como amônia e cloretos entre outras a sobrevivência destes organismos testes é muito comprometida. Mesmo em concentrações baixas (1 e 2%) o chorume mesmo tratado ainda se mostra tóxico, com 100% de mortalidade ao final dos 30 dias.

Figura 10. Porcentagem de sobrevivência de *D. tigrina* (08/agosto a 07/setembro).



Fonte: Dados da pesquisa.

#### 4.2.2 Ensaio de despolição com inóculo isolado do chorume

A tabela 7 mostra que houve crescimento considerável de microrganismos com adição de melação ao chorume, isto demonstra que apesar da toxicidade alta, o que realmente restringe o crescimento de microrganismos é a falta de alimento, a matéria orgânica presente no chorume é muito recalcitrante pois já passou por processos de decomposição dentro do aterro sanitário.

Os níveis de DBO<sub>5</sub> e DQO, como era de se esperar aumentaram consideravelmente com adição do melação, em 96 horas os microrganismos não conseguiram consumir toda a matéria orgânica acrescentada. O aumento de biomassa não acarretou diminuição nos níveis de amônia. Tabela 7. Análises de DBO<sub>5</sub>, DQO, amônia e contagem microbiana inicial e final do controle (sem adição de melação) e dos tratamentos com 0,5 e 2% de adição de melação.

	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	Amônia (mg/L)	Contagem inicial (UFC/mL)	Contagem final (UFC/mL)
Controle	450	1800	2029	1,3 10 <sup>5</sup>	2,8 10 <sup>5</sup>
Chorume+ 0,5%	891	2116	1991	2,0 10 <sup>5</sup>	1,7 10 <sup>7</sup>
Chorume+ 2%	898	8648	1980	1,810 <sup>5</sup>	2,3 10 <sup>7</sup>

Fonte: Dados da pesquisa. UFC/mL: Unidades formadoras de colônia/ML.

#### 4.2.3 Ensaio de despolição com microalgas

A tabela 8 mostra que a partir de 144 horas de experimento houve diminuição na população de microalgas em todas as concentrações de chorume, sendo que no chorume a 100% este decaimento foi mais evidente. Segundo DESCOVI e GRASSI (2014), em dois meses de experimento, cerca de 8 espécies sobreviveram no chorume a 25% e apenas duas espécies conseguiram sobreviver no chorume a 100%.

Tabela 8: Contagem de microalgas (10<sup>6</sup> org/mL) nos ensaios com chorume bruto a 100; 50; 25 e 10% (B100; B50; B25; B10).

Horas	B100	B50	B25	B10
Inicial	12,0	10,8	11,6	11,0
24	9,6	8,4	8,9	9,9
72	12,4	10,6	10,5	10,6
144	10,0	9,9	8,9	8,1
216	5,8	7,1	8,3	7,2
312	2,3	6,4	7,6	7,3

Fonte: Dados da pesquisa.

As análises de DBO<sub>5</sub>, DQO e amônia ao final dos 13 dias mantiveram-se muito próximas as do controle (sem adição do inóculo), sem diferenças significativas entre elas.

As demais etapas e resultados do presente trabalho foram divididos em dois artigos científicos.

O primeiro refere-se a estudos sobre a ação de adsorventes no processo de despoluição do chorume. O trabalho compara a capacidade de adsorção de hidrotalcitas, carvão ativado e sementes de *M. oleifera*, na remoção de compostos tóxicos no sentido de adequar o lixiviado tratado aos índices determinados pela legislação vigente. Este artigo está publicado na revista *Desalination and Water Treatment* (ALMEIDA; OLIVEIRA; ANGELIS, 2017) portanto a formatação das referências, tabelas e figuras segue os critérios determinados pela revista.

De acordo com o primeiro artigo, a hidrotalcita obteve os melhores resultados na despoluição do chorume. Sendo assim, o segundo trabalho aprofundou os estudos sobre o efluente tratado com este adsorvente, avaliando, mediante ensaios de toxicidade, de biodegradação e microbiológicos, a possibilidade do descarte em solo deste e do lodo do tratamento. Este artigo foi submetido à revista *Desalination and Water Treatment*, portanto obedece as normas da revista para formatação das referências, tabelas e figuras.

### 4.3 CONCLUSÃO

Com relação às coletas, pode-se concluir que o tratamento desenvolvido na estação não foi capaz de melhorar efetivamente as condições do chorume bruto, não adequando parâmetros como DBO<sub>5</sub>, boro, amônia entre outros às condições determinadas pela legislação.

Com relação à coleta 2, devido a fatores estruturais e de funcionamento da estação, o tratamento não pode ser conduzido dentro da normalidade, acarretando resultados muito aquém dos esperados.

As tentativas de despoluição com inóculo isolado do chorume e com algas não apresentaram resultados satisfatórios demonstrando que devido às condições do chorume em fase metanogênica, onde a matéria orgânica presente é de difícil biodegradação e índices de nitrogênio amoniacal são elevados, a eficiência de um tratamento biológico fica comprometida. Os altos níveis de condutividade, cloretos, sódio, boro entre outros determinam a necessidade de buscar alternativas de tratamentos que consigam remover a toxicidade e adequar o efluente às normas impostas pela legislação para o seu descarte seguro no ambiente.

#### 4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas **NBR 12713** Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera), 2009.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas **NBR 13373** Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera), 2010.

AGSOLVE, Como e porque medir a Condutividade Elétrica com sondas multiparâmetros. Disponível em <https://www.agsolve.com.br/noticias/como-e-porque-medir-a-condutividade-eletrica-ce-com-sondas-multiparametros> Acesso: Novembro/2016.

ALMEIDA, N. C.; OLIVEIRA, V. J. A.; ANGELIS, D. F. Comparison of the adsorptive action of hydrotalcite, *Moringa oleifera* and activated carbon in the treatment of landfill leachate. **Desalination and Water Treatment**. 90 (2017) 220-230.

AMOR, C.; De TORRES-SOCÍAS, E.; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261-268, 2015.

APHA SMEWW. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd revised ed., 2012.

BAHÉ, J. M. C. F. **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: Testes em bancada**. Dissertação (pós-graduação em Engenharia Civil). 2008. 110 p. Universidade Federal de Pernambuco. PE. 2008.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; DOS SANTOS SILVA, H. A. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Editores). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2ª Ed. Porto Alegre: Metrópole. 654p. 2008.

BÉRES, A.; PÁLINKÓ, I.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B.; KIYOZUMI Y.; MIZUKAMI, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives—materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 182, n. 2, p. 237-247, 1999.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Coagulation–flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: optimization studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1, p. 205-212, 2007.

BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G. K.; CHAUDHARI, S. Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1, p. 477-482, 2007.

BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília: Ministério da Saúde (2011).

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, 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-CONAMA. Data da legislação: 13/05/2011 - Publicação D.O.U nº 92 de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>> acesso em 08 de abril de 2013>; acesso em 19 de abril de 2017.

CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Norma técnica L. 5.201- Bactérias Heterotróficas– Contagem em placas: método de ensaio. São Paulo, (1986) 26.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série relatórios, apêndice A: Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. (2009), 44p.

CHU, YAN-YANG; ZHU, MENG-HE; LIU, CHUN. Electrochemical treatment of biotreated landfill leachate using a porous carbon nanotube-containing cathode: Performance, toxicity reduction, and biodegradability enhancement. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 5, p. 445-450, 2015.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants in water. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

CONSÓRCIO PCJ- PROTEÇÃO AOS MANANCIAIS. Rio Claro Inaugura estação de tratamento de chorume no aterro sanitário Junho/2013. Disponível em: <<http://www.agua.org.br/protecao-mananciais/noticias/554/rio-claro-inaugura-estacao-de-tratamento-de-chorume-no-aterro-sanitario.aspx>> Acesso: Junho/2014.

COSTA, L.; LADEIRA, C.; COLLI BADINO, A. Overproduction of clavulanic acid by extractive fermentation. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 18, n. 3, p. 154-160, 2015.

DELAZARE, T.; FERREIRA, L. P.; RIBEIRO, N. F.; SOUZA, M. M.; CAMPOS, J. C.; YOKOYAMA, L. Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, n. 8, p. 923-932, 2014.

DESCOVI, C. S.; GRASSI, L. E. A. Produção de biomassa de algas de água doce a partir de chorume e efluentes domésticos. **Anais do ENIC**, n. 6, 2014.

DOMINGOS, A. E. **Avaliação do meio ambiente de Santa Gertrudes - SP e propostas para uma agenda local**. 2004. vii, 144 f. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2004.

ECOTOXICOLOGIA. APA- Agência Portuguesa do Ambiente. Disponível em <http://apambiente.pt/zdata/LRA/Ecotoxicologia.pdf> Acesso: Dezembro/2017

ESKIN M. N. A. Boron: An Overlooked Micronutrient that Plays an Important Role In Human Physiology. **Vitam Miner**, v.4, n. 1, p e135, 2015.

FAUZIAH, S. H.; IZZATI, M. Nor; AGAMUTHU, P. Toxicity on *Anabas testudineus*: a case study of sanitary landfill leachate. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 14-19, 2013.

FISKESJO, G. The *Allium test*. An alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. **Mutation Research**, v.197, n.2, p.243-260, 1988.

G<sub>1</sub>ARARAQUARA E SÃO CARLOS. Primeira estação de tratamento de chorume do interior de São Paulo. Junho/2013. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2013/06/rio-claro-sp-recebe-1-estacao-de-tratamento-de-chorume-do-interior.html>> Acesso: Junho/2014.

GILLMAN, G. P. Charged clays: an environmental solution. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 3, p. 361-365, 2011.

GOMES, L. P. **Estudo de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterro sanitário para condições brasileiras**. PROSAB- Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro. ABES. Livro 3, 360p. 2009.

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.

GUPTA, A.; PAULRAJ, R. Leachate composition and toxicity assessment: an integrated approach correlating physicochemical parameters and toxicity of leachates from MSW landfill in Delhi. **Environmental technology**, v. 38, n. 13-14, p. 1599-1605, 2017.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURFTON, R.B. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentration in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 714–719, 1977.

HASHEMI, H.; HAJIZADEH, Y.; AMIN, M. M.; BINA, B.; EBRAHIMI, A.; KHODABAKHSHI, A.; POURZAMANI, H. R. Macropollutants removal from compost leachate using membrane separation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 16, p. 7149-7154, 2015.

IDÉIA SUSTENTÁVEL. Disponível em <http://www.ideiasustentavel.com.br/2013/06/sustentare-inaugura-estacao-de-tratamento-de-chorume-em-rio-claro/> > Acesso: maio/2014

IMPRESA MUNICIPAL DE RIO CLARO. Disponível em <http://imprensa.rioclaro.sp.gov.br/?p=441> > Acesso: maio/2014.

IPT. Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. São Paulo. IPT/CEMPRA. 2000.

JOLY, A. B. **Botânica: introdução à taxonomia vegetal**. São Paulo: Companhia Editora Nacional. 1979.

JONES, D. L.; WILLIAMSON, K. L.; OWEN, A. G. Phytoremediation of landfill leachate. **Waste Management**, v. 26, n. 8, p. 825-837, 2006.

KALČÍKOVÁ, G., ZUPANČIČ, M., LEVEL, E. A., MICLEAN, M., ENGLANDE, A. J.; GOTVAJN, A. Ž.. Application of multiple toxicity tests in monitoring of landfill leachate treatment efficiency. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 8, p. 489, 2015.

KARADI, R. V.; GADGE, N.B.; ALAGAWADI, K.R.; SAVADI, R.V. Effect of *Moringa oleifera* Lam. root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 105, n. 1, p. 306-311, 2006.

LANZA, A. Stripping de amônia em efluentes industriais. Portal tratamento de água. Publicado: abril/2016. Disponível em <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/stripping-de-amonia-em-efluentes-industriais/>> Acesso: maio/2017.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 2875-2882, 2003.

LEME, D.M.; MARIN-MORALES, M.A. *Allium cepa* test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research**, v.682, p.71–81, 2009.

MALARA, A.; OLESZCZUK, P. Application of a battery of biotests for the determination of leachate toxicity to bacteria and invertebrates from sewage sludge-amended soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 5, p. 3435-3446, 2013.

MALAVOLTA, E. **Manual de Nutrição de Plantas**. São Paulo: Editora Agronômica CERES Ltda., 2006. 631 p.

MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, A. K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, 2017.

MIGUEL JR, A. Medicina Geriátrica. Disponível em <<http://www.medicinageriatrica.com.br/tag/boro/>> Acesso: maio/2017.

MCCONNACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A.; SUTHERLAND, J.P. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1425-1434, 1999.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 41-46, 2005.

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

NOVAES, E. I; RAMIRES, T. G; TSUNEMI, M. H; ORTEGA, E. M. M. Use of planarians as bioindicators of water quality using survival analysis. **Revista Brasileira de Biometria**, v.32, n.3, p.379-389, 2014.

OLIVEIRA, C. N. de; CAMPOS, V. P.; MEDEIROS, Y. D. P. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. **Química Nova**, v.33, n 5, p. 1059-1066, 2010.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 2009.

PRASAD, R. K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1, p. 804-811, 2009.

QUÍMICA NOVA INTERATIVA. Ácido Bórico,  $H_3BO_3$ . Disponível em [http://qnint.sbq.org.br/qni/popup\\_visualizarMolecula.php?id=FDZSRpVfIXitfTfR2\\_ISVp6mFePDYFDqiC2UJlZMe7YXqb0Q8EPhJWDPc-lni9Kh8kKH4kdol02bmddsPCzFJQ==](http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=FDZSRpVfIXitfTfR2_ISVp6mFePDYFDqiC2UJlZMe7YXqb0Q8EPhJWDPc-lni9Kh8kKH4kdol02bmddsPCzFJQ==)  
Acesso: Dezembro/2017

QUIMIDROL. Ficha técnica. Ácido bórico. Disponível em [http://www.quimidrol.com.br/media/blfa\\_files/Acido\\_Borico\\_2.pdf](http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Acido_Borico_2.pdf) Acesso: agosto/2017.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.;POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; P. MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RONCO, A.; BAEZ, M. C. D.; GRANADOS, Y. P. Conceptos Generales. In: **MORALES, G. C. (Ed.), Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones.** IMTA: Mexico, 142p, 2004.

SABESP. Companhia de saneamento básico de São Paulo. Qualidade de água. Disponível em <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40> Acesso: Novembro/2016.

SÃO PAULO (Estado). Decreto Estadual nº 8468, de 8 de setembro de 1976: aprova o regulamento da lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente. São Paulo (SP): Diário Oficial do Estado de São Paulo.

SANTOS, Cristiane Alcantara dos. **Disposição de chorume de aterro sanitário no solo e efeito na dinâmica do nitrogênio e em indicadores de qualidade do solo.** Dissertação (mestrado em Microbiologia) 2010. 75 p. Universidade Estadual de Londrina-UEL, Londrina, PR. 2010.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. **Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES -Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental 9p. 2000.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1306-1312, 2002.

SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; TAVELLA. L. B.; OLIVEIRA, J. B.; OLIVEIRA, A. C. Qualidade de água na irrigação. **Agropecuária Científica no Semi-árido.** v. 7, n. 3, p. 01 – 15, 2011.

TAVARES, B. F. D. **Tratamento de chorume: análise dos efluentes da evaporação forçada.** 60 f. Projeto de graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ. 2012.

TEDESCO, M. J. ; SELBACH, P.A. ; GIANELLO, C. ; CAMARGO, F.A.O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: G.A. Santos; L.S. Silva; L.P. Canellas; F.A.O.

Camargo. (Org.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2 ed. Porto Alegre: Metrópole, v. 1, p. 113-135. 2008.

TITRATIONS. INFO. Mohr method. Disponível em <http://www.titrations.info/precipitation-titration-argentometry-chlorides-Mohr> Acesso: November 2016.

USEPA. Method 7062: Antimony and Arsenic (Atomic Absorption, Borohydride Reduction), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Revision 00 (1994). Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7062.pdf>

USEPA. Method 7470A (SW-846): Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique), Revision 1 (1994). Disponível em <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-7470a-sw-846-mercury-liquid-wastes-manual-cold-vapor-technique>

USEPA. Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0 (1997). Disponível em <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3001-revision-10-determination-inorganic-anions-drinking-water>

USEPA. Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Revision 3 (2007). Disponível em <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-6010c-sw-846-inductively-coupled-plasma-atomic-emission>

WAJIMA, T. Removal of boron from geothermal water using hydrotalcite. **Toxicological & Environ Chemistry**, v. 92, n. 5, p. 879-884, 2010.

WEST, INC; GULLEY, D. TOXSTAT®. Computer Program, Version 3.5. University of Wyoming, 1996.

WILKE, B. M.; RIEPERT, F.; KOCH, C.; KÜHNE, T. Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 70, n. 2, p. 283-293, 2008.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality-recommendations**. World Health Organization, 2004.

---

## **5 CAPÍTULO 2: Artigo 1: Comparison of the adsorptive action of hydrotalcite, *Moringa oleifera* and activated carbon in the landfill leachate treatment**

AUTHORS: Nair Conde de Almeida, Valdenilson José Alves de Oliveira and Dejanira de Franceschi de Angelis

Department of Biochemistry and Microbiology - Institute of Biosciences – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Av. 24A, nº 1515, Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, São Paulo, Brazil, tel. 55 19 35264184 ([nairca2015@gmail.com](mailto:nairca2015@gmail.com)), ([zito@rc.unesp.br](mailto:zito@rc.unesp.br)) and ([dangelis@rc.unesp.br](mailto:dangelis@rc.unesp.br))

Corresponding author: Nair Conde de Almeida ([nairca2015@gmail.com](mailto:nairca2015@gmail.com))

### RESUMO

O lixiviado gerado pela decomposição do lixo é formado por compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos, possui alta concentração de sais e organismos patogênicos que podem provocar danos ambientais. O uso de adsorventes tem sido avaliado para diminuição do potencial tóxico do chorume. Hidrotalcitas, carvão ativado e sementes de *Moringa oleifera* têm sido usados para adsorção e purificação de águas. O chorume foi submetido a análises físico-químicas e microbiológicas antes e depois dos tratamentos com estes adsorventes. A caracterização do chorume constatou pequeno número de bactérias heterotróficas e fungos indicando condições desfavoráveis para crescimento microbiológico. Coliformes totais e *E. coli* alcançaram valores médios de 17900 e 890 NMP/100mL respectivamente. As análises físico-químicas do lixiviado indicaram valores elevados para condutividade, cor, turbidez, DQO, DBO<sub>5</sub>, amônia, boro, sódio e cloretos. O tratamento com hidrotalcita produziu os melhores resultados, para remoção de condutividade, turbidez, DQO, DBO<sub>5</sub>, boro e amônia. Porém houve elevação do pH. A hidrotalcita reaproveitada proporcionou resultados razoáveis, porém, com

eficiência menor que hidrotalcita, não removeu boro e os níveis de alumínio e magnésio aumentaram. CA4% obteve melhores resultados para remoção de cor e DQO, mas não removeu boro e amônia satisfatoriamente. O carvão ativado 1% mostrou resultados semelhantes ao CA4%, com níveis de remoção inferiores. Semente e extrato de *M. oleífera*, obtiveram resultados insatisfatórios para tratamento de chorume. Todos os adsorventes diminuíram em cerca de 10 vezes a quantidade de bactérias heterotróficas, exceto o extrato de *M. oleífera*. Coliformes totais e *E. coli* não resistiram aos tratamentos. Nenhum dos adsorventes removeu sódio, cloreto ou a toxicidade do chorume.

Palavras chaves: Chorume, lixiviado de aterro sanitário, adsorção de boro, hidrotalcita, *Moringa oleífera*, carvão ativado

#### ABSTRACT

Landfill leachate is formed by organic and inorganic toxic compounds. It has high salt concentration and pathogenic organisms that can cause environmental harm. Hydrotalcite, activated carbon and *Moringa oleifera* seeds have been used for the adsorption of contaminants and the purification of water. In the present study, landfill leachate was submitted to physicochemical and microbiological analysis before and after treatment with these adsorbents. The characterization of the leachate revealed a small number of heterotrophic bacteria and fungi. Total coliforms and *E. coli* reached mean values of 17900 and 890 NMP/100 mL, respectively. The physicochemical analysis indicated high conductivity, color, turbidity, COD, BOD<sub>5</sub>, ammonia, boron, sodium and chlorides. Treatment with hydrotalcite produced the best results regarding the improvement in these variables, but led to an increase in pH. Reused hydrotalcite (Hr) provided reasonable results, but with less efficiency than hydrotalcite. Moreover, Hr failed to remove boron and aluminum and magnesium levels increased. Four percent activated carbon (AC4%) obtained better results regarding color and COD, but failed to remove boron and ammonia efficiently. One percent activated carbon achieved similar results to AC4%, but with lower degrees of removal. *M. oleifera* seed and extract achieved unsatisfactory results. All adsorbents, except *M. oleifera* extract, decreased the amount of heterotrophic bacteria approximately tenfold. Total coliforms and *E. coli* did not resist the treatments. None of the adsorbents removed sodium, chloride or the toxicity of the leachate.

Keywords: Landfill leachate, boron adsorption, hydrotalcite, *Moringa oleifera*, activated carbon

## 1. INTRODUCTION

Leachate is one of the most important problems found in landfills. Landfill leachate is a liquid residue with high amounts of organic and inorganic compounds, a dark color and bad smell produced by the physicochemical and microbiological decomposition of solid waste. The composition of leachate varies considerably depending on the nature of the solid waste, the configuration, management and age of the landfill as well as climatic factors, such as rainfall and temperature [1].

Landfill leachate contains toxic substances due to improper waste disposal by the population. Pathogenic organisms are also transmitted by leachate, which can cause environmental harm, affecting plants, animals and the human population. The high salt concentration in leachate causes problems with regard to biological treatment systems due to changes in the osmotic pressure of microbial cells [1]. Salt also corrodes pipes and exerts an influence on the natural characteristics of aquatic systems. The environmental damage caused by landfill leachate is significant and could contaminate surface water, soil and groundwater. Thus, the treatment of leachate is of considerable environmental importance [1].

In most Brazilian cities, leachate is collected from landfills and transported to sewage treatment plants, where it is subjected to microbiological degradation. After treatment, the leachate is released into surface water [1;2]. Since the compounds in the leachate are not properly identified, there is no way to predict whether such treatment is effective. Thus, the implantation of leachate treatment plants at landfills would be an advance in the search for solutions regarding the final disposal of this residue and would lead to improvements in environmental conditions.

Natural and synthetic adsorbents have been evaluated with regard to reducing the toxicity of leachate. Hydrotalcites are double lamellar hydroxides (DLHs) with a high anion exchange capacity that have been successfully used as adsorbents for contaminants and anions, such as borates in industrial effluents [3]. The structure of DLHs is derived from brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).  $\text{Mg}^{2+}$  ions are octahedrally coordinated by hydroxyl groups, with octahedrons sharing edges and forming neutral layers that are maintained stacked by hydrogen bonds. DLHs have a wide variety of applications as heterogeneous catalysts [4], adsorbents [3;5] and anion exchangers [6] and are also employed in pharmaceutical products [7]. The removal of anions from a solution by DLHs usually occurs through the combination of two processes: anion exchange and adsorption [8]. Some examples of the removal process through anion exchange include the treatment of water for the removal of Cr (VI) compounds, phosphates and boron [8;9].

*M. oleifera* is a plant belonging to the family Moringaceae that is native to India and widely cultivated in tropical regions around the world [10]. This plant grows rapidly and is able to survive in poor soils as well as throughout long periods of drought [11]. According to Joly [12], *M. oleifera* is a tree with long green pods, winged seeds, small leaves and fragrant white flowers. The seeds have been used for the removal of organic matter and the clarification of river waters in regions where no conventional treatment is available. Studies involving the use of *M. oleifera* as a coagulant agent present significant results, demonstrating that this plant can be considered a water treatment option [13].

Activated carbon is a material with a complex pore structure, high surface area and several functional groups on the surface that contain oxygen, which favors adsorption [14]. Thus, activated carbon is a reference for the treatment of water and effluents.

The aim of the present study was to characterize the leachate composition from solid waste degradation at the Rio Claro landfill in the state of São Paulo, Brazil, and determine the absorbent efficiency of hydrotalcite, *M. oleifera* and activated carbon with regard to physicochemical and microbiological variables.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Characterization of landfill leachate from Rio Claro Treatment Plant, São Paulo, Brazil

The leachate was subjected to the analysis determined by Article 18 of State Decree 8468-1976 [15], which stipulates standards of effluent emission and complementary analysis for the best characterization of samples. To determine the mean variation of leachate components, four samples were collected: two in dry periods (July 2014 and August 2015) and two in rainy periods (March 2015 and February 2016). The samples collected from the landfill were placed in ice-cooled thermal boxes with the temperature maintained between 5 and 10°C.

#### 2.1.1. Microbiological analysis:

Microbiological analysis were performed immediately after of samples arrival at the laboratory. Microbial count: Total heterotrophic bacteria were counted using the pour-plate technique in PCA medium with addition of 5 ppm of actidione, following technical standard L. 5.201 [16]. For fungal counts, the spread-plate method was performed on a sabouraud dextrose agar medium (SDA) with the addition of antibiotics (5 ppm of ampicillin and nalidixic acid). The plates with bacteria were kept at 35° C and those with fungi were kept at 28° C. For total coliform and *Escherichia coli* counts, the samples were diluted 100 times and analyzed using the COLILERT® method.

#### 2.1.2. Physicochemical analysis:

Conductivity was determined using a conductivity meter (Marte®, model MD-11), pH was determined using a pH meter (Digimed®, model DM-22) and turbidity was determined using a spectrophotometer (Nanocolor® Marchery-Nagel). Regarding color, the samples were filtered (0.45- $\mu\text{m}$  membrane filter kit) and analyzed using photometric determination (Nanocolor® spectrophotometer Marchery-Nagel,  $\lambda$  433nm). Sedimented solids were analyzed in an Imhoff cone. Chlorides were analyzed using Mohr's method [17]. Ammonia was determined using a standard ammonia ion selective electrode (Thermo Fisher Scientific, Orion Products). Phenols, cyanides, sulfides, sulfates, aluminum, arsenic, boron, barium, cadmium, copper, chrome, hexavalent chromium, tin, soluble iron, fluorides, manganese, mercury, nickel, silver, selenium, sodium and zinc were analyzed at the São Lucas Laboratory of Environmental Analysis, Rio Claro, SP, Brazil (Table 1).

Table 1. Variables analyzed and methodology used at São Lucas Laboratory of Environmental Analysis

Variables	Methods
Total metals - arsenic and antimony	Antimony and arsenic (atomic absorption, borohydride reduction)[18]
Total metals	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [19]
Dissolved metals	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [19] APHA SMEWW, method: 3030E [20] APHA SMEWW, method: 3500 Cr B[20]
Mercury	APHA SMEWW, method 3030E [20] Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [19]
Anions	Mercury in Liquid Wastes (Manual Cold-Vapor Technique) [21] Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [19]
Cyanides	Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography [22]
Sulfides	APHA SMEWW, method: 4500-Cn <sup>-</sup> , D and E [20] APHA SMEWW, method: 4500-S2 <sup>-</sup> D [20]

BOD<sub>5</sub> (biochemical oxygen demand in five days) and COD (chemical oxygen demand) were determined according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [20].

## 2.2. Hydrotalcite synthesis

Hydrotalcite was prepared using the co-precipitation method with varied pH [23]. Two solutions (A and B) were prepared. Solution A: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O at respective concentrations of 1.0 and 0.5 mol/L. Solution B: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaOH at respective concentrations 1.0 and 2.5 mol/L. From these concentrations, the formation of a hydrotalcite with an Al/(Mg+Al) molar ratio of 0.33 was expected [8]. Solution B (200 mL) was placed in

a nalgene beaker with stirring (200 rpm). The same volume of Solution A was added to Solution B using a peristaltic pump at a rate of 1 mL/min. Stirring remained constant throughout the process with the aid of a mechanical stirrer. Homogenization performed for two hours, producing a precipitate with a pH ~12. The precipitate was aged for 18 hours in an oven at 60° C for the crystallization of hydrotalcite. The precipitate was then centrifuged and washed successively with deionized water at a temperature of  $75 \pm 5^\circ$  C until achieving pH 7. The crystals were dried in an oven at 100° C for 24 hours and ground in a ball mill. The powdered sample was calcined at 500° C with a heating rate of 10° C/min for three hours in a muffle furnace and stored in a desiccator.

#### 2.2.1. Characterization of hydrotalcite

The hydrotalcite was analyzed at the Material Characterization and Development Center of the Federal University of São Carlos (CCDM - UFSCar), SP, Brazil. The crystalline phases of the hydrotalcite samples were determined using X-ray diffraction in a Rigaku Rotaflex diffractometer (model Ru200B) with a copper anode under the following conditions: scanning between 5 and 70° in  $2\theta$ , with step 0.02° and 3 s per step, 40 kV and 60 mA. Phase identification was performed by comparison with diffraction patterns using the Search-Match software (Crystallographica). X-ray fluorescence analysis was performed using the Ranger X-Flash Technology-Bruker S2 spectrometer calibrated with curves pre-established from international standards (NIST). The method consisted of oven drying at 110° C and calcination at 1150° C to determine fire loss and analysis on lithium tetraborate-fused pellet equipment containing the sample. The surface area was determined using the BET method through the physical adsorption of nitrogen gas molecules on the sample surface using the FlowSorb II 2300 Micromeritics equipment. For the determination of thermogravimetry, the sample was heated from room temperature to 850° C in an inert atmosphere of nitrogen gas at flow rate of 50 mL/min (IT-LCP407 revision 001) and the mass was constantly monitored using a scale. The thermogravimetric curve and its derivative as a function of temperature were obtained in a TGA Q500 thermal analyzer (TA Instruments) with heating rate of 20° C/min and an alumina sample support.

#### 2.3. Reused hydrotalcite

Hydrotalcite (synthesized as described in the item 2.2) was used for the treatment of the leachate and then submitted to drying in an oven at 100° C for 24 hours and calcinations at 500° C with a heating rate of 10° C/min for three hours in a muffle furnace to determine whether its adsorption capacity would be recovered after its use and calcination.

#### 2.4. Preparation of *M. oleifera* seeds for use as clarifier

The husks of the seeds were removed. The cotyledons were milled and passed through a 60-mesh sieve.

#### 2.5. Coagulant extraction of *M. oleifera* seed for use as clarifier

Various extraction procedures of the active component of *M. oleifera* are described in the literature and some are performed with saline, as cited by Okuda et al. [24]. However, due to the high concentrations of chlorides, sodium, etc. in the leachate, a method that did not add more salts to the system was employed, which was based on that described by Ribeiro [25] and Katayon et al. [26]. Five g of milled *M. oleifera* seeds were placed in 200 mL of distilled water and stirred rigorously for two minutes. The extract was filtered through a 16 $\mu$ m pore filter and the volume was adjusted to 500 mL with distilled water. A filtrate sample was weighed, oven dried at 105° C and weighed again to determine the concentration of *M. oleifera* extract, which was 4 g/L. Since, the shelf life of the extract is limited due to biodegradation, the extract was produced on the days of the tests.

#### 2.6. Activated carbon

Powdered activated carbon (PAC) from Labsynth Products Laboratories Ltd.

#### 2.7. Treatments

##### 2.7.1. Application of hydrotalcite (LH) and reused hydrotalcite (LHr)

The removal experiments were carried out in flasks containing 100 ml of leachate with hydrotalcite with stirring (250 rpm/30 min) at  $28 \pm 2^\circ$  C and two hours of decantation. The same procedure was performed for reused hydrotalcite. A preliminary test was performed with four hydrotalcite concentrations (2, 4, 8 and 12%) to determine the optimal concentration for boron removal.

##### 2.7.2. Application of *M. oleifera* seeds (LMS)

The removal experiments were carried out in flasks containing 100 mL of leachate and 1% *M. oleifera* seed with stirring (250 rpm/30 min) at  $28 \pm 2^\circ$  C and two hours of decantation. It was not possible to use a 4% concentration due to the excessive increase in turbidity, BOD<sub>5</sub> and COD.

##### 2.7.3. Application of *M. oleifera* extract (LME)

In flasks containing 100 mL of leachate, 4% *M. oleifera* extract was mixed with stirring (120 rpm/4 min) and the mixture was then stirred slowly (30 rpm/25 min). Due to the good results achieved in previous studies, the technique employed by researchers Ribeiro [25] and Katayon et al. [26] was used.

##### 2.7.4. Application of activated carbon

The removal experiments were carried out in flasks containing 100 mL of leachate with 1% activated carbon (LAC<sub>1</sub>) and 4% activated carbon (LAC<sub>4</sub>) with stirring (250 rpm/30 min) at 28 ± 2° C and two hours of decantation. Normally, the percentage of activated carbon used in effluent treatment varies from 1 to 2% [27; 28]. In this experiment the 1% concentration was used as reference and 4% was used to establish a comparison with hydrotalcite (4%).

All treatments were performed in triplicate and subsequently filtered through 8-µm paper filter to remove residues from the adsorbents. The results are expressed as mean values.

### 2.8. Toxicity test with *Daphnia similis*.

The tests with *D. similis* were conducted in accordance with NBR Norm 12713 [29].

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization of landfill leachate

The characterization of the landfill leachate is presented in Tables 2, 3 and 4. Variables that increase the toxicity of the leachate and fail to comply with legislation were found in the four samples regardless of the period analyzed (dry or rainy).

#### 3.1.1. Microbial count

Table 2 displays the data on heterotrophic bacteria and fungi, demonstrating lower values in comparison to effluents from domestic sewage. One may therefore infer that the conditions of this leachate are not favorable to microbiological growth and may hinder biological treatment based only on biodegradation. With regard to total coliforms and *E. coli*, the values are above the maximum permitted for disposal in class 2 rivers according to Article 11 [15].

Table 2. Quantification of fungi, bacteria, total coliforms and *E. coli* in four samples of landfill leachate; MVPr (maximum value permitted for class 2 rivers by Article 11 [15]).

Variables	Samples				MVPr
	1	2	3	4	
Heterotrophic bacteria (CFU/mL)	2.4 10 <sup>4</sup>	2.8 10 <sup>4</sup>	1.8 10 <sup>4</sup>	1.3 10 <sup>5</sup>	NA
Fungi (CFU/mL)	2.6 10 <sup>5</sup>	8 10 <sup>3</sup>	10	5	NA
Total coliforms (MPN/100mL)	16500	14280	19500	21430	5000
<i>E. coli</i> (MPN/100mL)	980	940	900	740	100

NA: Not applicable

### 3.1.2. Physicochemical analysis

Among the variables displayed in Table 3, pH and sedimentable solids are in compliance with values determined by legislation. Regarding the other variables, although legislation does not determine maximum indices for the release of effluents, the values found have a high probability of causing impacts on microbiological treatment or the environment in which this leachate is eventually discarded. The conductivity of freshwater rivers ranges from 0 to 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , conductivity of water from marginal rivers ranges from 800 to 1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , conductivity of brackish water ranges from 1600 to 4800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , conductivity of saline water is above 4800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and conductivity of sea water is around 51500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  [30]. The values displayed in Table 3 are above those for freshwater rivers and are situated between values for saline and sea water. As conductivity is directly related to salinity [31], the introduction of an effluent with high salinity may destabilize the osmotic equilibrium of the biota in rivers in the region where the leachate is released.

The values for true color were high (Table 3) considering the maximum permitted for water distributed to the population (151 UC) [32]. A change in water color in rivers may be due to the presence of natural substances, such as humic and fulvic acids and metals due to the process of local rock dissolution, turning the water a yellowish color. According to Oliveira et al. [31], 75 PtCo/L is higher than acceptable for a class 2 river.

Maximum turbidity permitted in the public water supply is 5.0 NTU [32]. The turbidity of the leachate reached values higher than 88 NTU (Table 3).

According to Amor et al. [33], the leachate of a young landfill (< 5 years) is usually characterized by high concentrations of BOD<sub>5</sub> (4000-15000 mg O<sub>2</sub>/L) and COD (25000-60000 mgO<sub>2</sub>/L), ammonia concentration of 500-2000 mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD ratio of 0.15 to 0.25 and pH 4. The values displayed in Table 3 show that the leachate is in an intermediate stage of aging (methanogenic phase), with mean COD and BOD<sub>5</sub> around 3400 and 600 mg/L, respectively, a BOD/COD ratio of 0.17 and pH above 7.

Table 3. pH, conductivity, true color, turbidity, sedimentable solids, COD and BOD<sub>5</sub> of landfill leachate; MVP (maximum value permitted by Article 18 [15])

Variables	Samples				MVP
	1	2	3	4	
pH	7.75	8.11	7.72	7.62	6-9
Conductivity (mS/cm)	26.05	22.21	28.92	32.73	NA
True color (Pt Co/L)	5340	5660	6400	6980	NA
Turbidity (NTU)	89.8	98.2	88.5	102	NA
Sedimented solids (mL/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
COD (mg/L)	3600	2720	4576	2677	NA
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	624	636	516	643	60

NA: Not applicable

Table 4 displays results of the metal and non-metal analysis. Based on Article 18 [15], only boron is above the limit established by legislation. Boron is found in the composition of glass, fiberglass additives, ceramics, insecticides and fertilizers. The appearance of this element at an amount above that expected in the leachate is likely due to the inclusion of industrial waste in the landfill. Rio Claro and neighboring cities, such as Santa Gertrudes and Cordeirópolis, are part of an important ceramic production center in the state of São Paulo. Until 2002, all the urban waste collected from the municipality of Santa Gertrudes (approximately 2.1 tons/day) was sent to the Rio Claro landfill [34]. Moreover, fiberglass factories are located in the municipality of Rio Claro. While industrial waste is not currently mixed with household waste, the leachate is the product of both old and new landfills and this excess of boron may come from old landfills.

Legislation does not establish maximum sodium and chloride values in effluents, but science demonstrates that these elements can cause an osmotic imbalance in receiving bodies of water at the point of release as well as the destabilization of soil, thereby affecting plant growth. Sodium is present in almost all waters in the form of highly soluble salts and is considered one of the most abundant elements on earth [35]. In the landfill leachate, the sodium concentration reached values higher than 1700 mg/L. The limit established by the World Health Organization for sodium in drinking water is 200 mg/L [36]. High levels of chlorides were also found in the samples analyzed (Table 4). Ordinance 2914/2011 of the Brazilian Ministry of Health [37] establishes 250 mg/L as the maximum value for chloride in drinking water. The high levels of ammonia demonstrate that the leachate is in an intermediate phase of aging, acquiring

characteristics of the methanogenic phase, in which ammoniacal nitrogen levels can be between 3000 and 5000 mg/L [33].

Table 4. Chemical analysis of metals and non-metals in landfill leachate (mg/L); MVP (maximum value permitted by Article 18); MVPr (maximum value permitted for class 2 rivers by Article 11) [15]

Metals	Samples (mg/L)				MVP	MVPr
	1	2	3	4		
Arsenic	0.046	0.045	0.044	0.025	0.2	0.1
Barium	0.210	0.198	0.220	0.173	5.0	1.0
<b>Boron</b>	<b>7</b>	<b>7.68</b>	<b>8.24</b>	<b>7.2</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Cadmium	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.2	0.01
Lead	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.5	0.1
Copper	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1	1
Chrome	0.300	0.198	0.259	0.151	5.0	0.05
Hexavalent chromium	<0.100	<0.100	<0.100	0.05	0.1	0.1
Tin	0.038	0.039	0.075	0.038	4.0	2.0
Soluble iron	1.80	1.86	1.8	0.966	15	15
Fluoride	<10.000	<10.000	<10.000	<2.000	10	10
Manganese	0.280	0.188	0.151	0.208	1	1
Mercury	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.01	0.002
Nickel	<0.130	0.186	0.251	0.119	2	2
Silver	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.02	0.02
<b>Sodium</b>	<b>1823</b>	<b>1747</b>	<b>1905</b>	<b>1719</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Selenium	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.02	0.01
Zinc	0.310	0.153	0.219	0.100	5	5
Non-metals	Samples (mg/L)				MVP	MVPr
	1	2	3	4		
<b>Chlorides</b>	<b>3201</b>	<b>2856</b>	<b>3802</b>	<b>2625</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Cyanide	<0.004	<0.004	<0.004	<0.002	0.2	0.2
Sulfide	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	NA	NA
Sulfate	<50.000	<50.000	<50.000	<10.000	NA	NA
Phenol	0.066	0.042	0.061	<0.006	0.5	0.001
<b>Ammonia</b>	<b>2525</b>	<b>3570</b>	<b>2250</b>	<b>2627</b>	<b>NA</b>	<b>0.5</b>

NA: Not applicable

### 3.2. Characterization of hydrotalcite

Figure 1 displays the X-ray diffractograms of the hydrotalcite. Characteristic peaks of hydrotalcite-like compounds were found in the sample, demonstrating that hydrotalcite was used as a precursor for the sample. All peaks in the diffractogram confirm the Mg-Al-CO<sub>3</sub> structure reported in the literature [8].

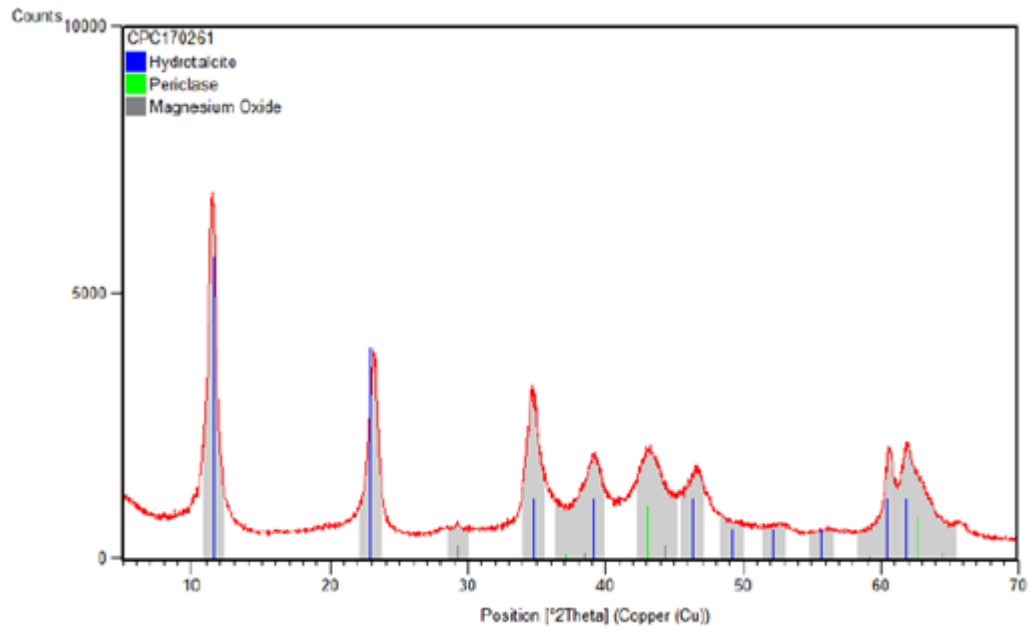


Figure 1. Diffractogram with phases identification: hydrocalcite (magnesium aluminum carbonate hydroxide hydrate, JCPDS 14-0191  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and magnesium oxide (Periclase, JCPDS 3-0998 and 30-0794  $\text{MgO}$ ).

The X-ray fluorescence analysis demonstrated fire loss (31.90%) and the hydrocalcite chemical composition, with 23.27%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 43.93%  $\text{MgO}$ .

A number of factors, such as ageing and the hydrothermal treatment of synthesized DLHs as well as the degasification used prior to the measurement of adsorption-desorption isotherms, play an important role in determining textural properties [8]. Delazari et al. [8] obtained a surface area of  $68.9 \text{ m}^2/\text{g}$ , but the hydrocalcite in the experiment had a BET surface area of  $34.9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

In the present study, the thermogravimetric analysis was consistent with data described by Delazare et al. [8], revealing two stages of mass loss with endothermic energy variations. The first stage started at room temperature and ended at approximately  $200^\circ \text{C}$ , suggesting the release of interlayer water and water molecules that may have been adsorbed to the surface of the material. The second stage of decomposition occurred at  $200$  to  $450^\circ \text{C}$ , suggesting hydrocalcite decomposition via the release of interlayer carbonates and hydroxyls from the brucite-like layers. At  $600^\circ \text{C}$ , the curve indicated the presence of approximately 65% inorganic compound residues, such as mixed oxides of aluminum and magnesium (fig. 2).

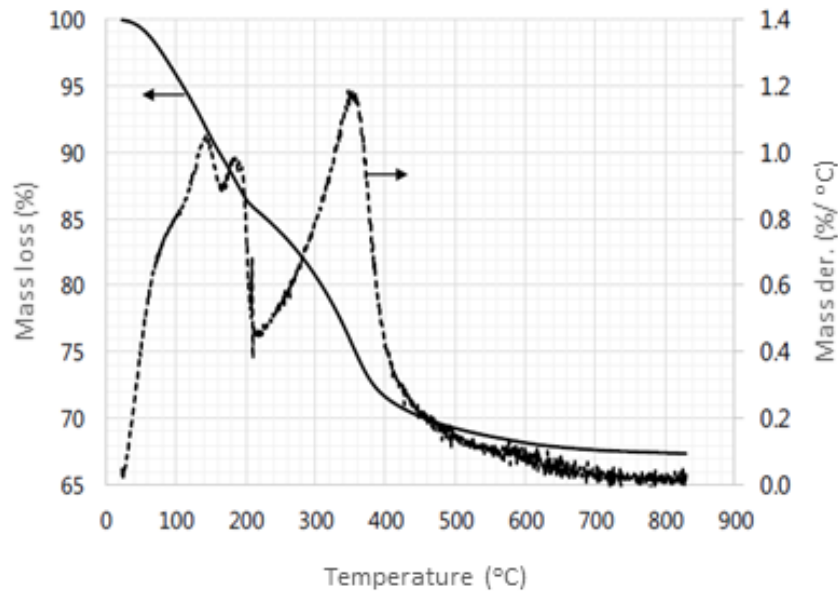


Figure 2. Thermogravimetric curve and derivative curve as function of temperature.

3.3. Preliminary test to determine best hydrotalcite (DLH) concentration to be used in boron removal.

Figure 3 shows the effects of the four concentrations of hydrotalcite on pH, conductivity and boron adsorption. An increase in pH was found in the control sample, which was probably due to the stirring of the sample, enabling the dissolution of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the system, which would promote the formation of salts that tend to alkalinize the medium, such as calcium and sodium carbonates. Some changes in the variables occurred when the concentration of hydrotalcite was increased. There was a gradual increase in the sample pH and the conductivity decreased by about 20% when 4% DLH was used, 49% when 8% DLH was used and 66% when 12% DLH was used. Analysing Figure 3, the ideal concentration of hydrotalcite would be 4% to adjust the boron concentration in the landfill leachate studied to comply with legislation. Starting from a solution of 30 mg/L of boron, Delazari et al. [8] report a maximum removal rate of 25.9 mg/L using 4% hydrotalcite. The high efficiency of boron removal (86%) was due to the number of adsorption sites. The surface of hydrotalcite has residual positive charges that are compensated by adsorbed anionic species, which, in this case, is the borate ion. In the landfill leachate tested, the efficiency of the process was lower, with the removal of about 3.4 mg/L of boron (47%), probably due to the numerous compounds and ions in this type of sample, as indicated by the characterization of the leachate (Tables 3 and 4). The composition of leachate is complex, with other anions capable of being adsorbed to hydrotalcite and competing with boron. When the hydrotalcite concentration was increased to 8%, boron adsorption was approximately 75%, but the boron removal remained around 72% when the

concentration was increased to 12%. According to Delazari et al. [8], there is a concentration limit at which the conversion of  $B(OH)_3$  to  $B(OH)_4^-$  no longer occurs. Thus, the amount of boron removed would be the same even with an increase in the number of adsorption sites, since hydrotalcite cannot remove  $B(OH)_3$ .

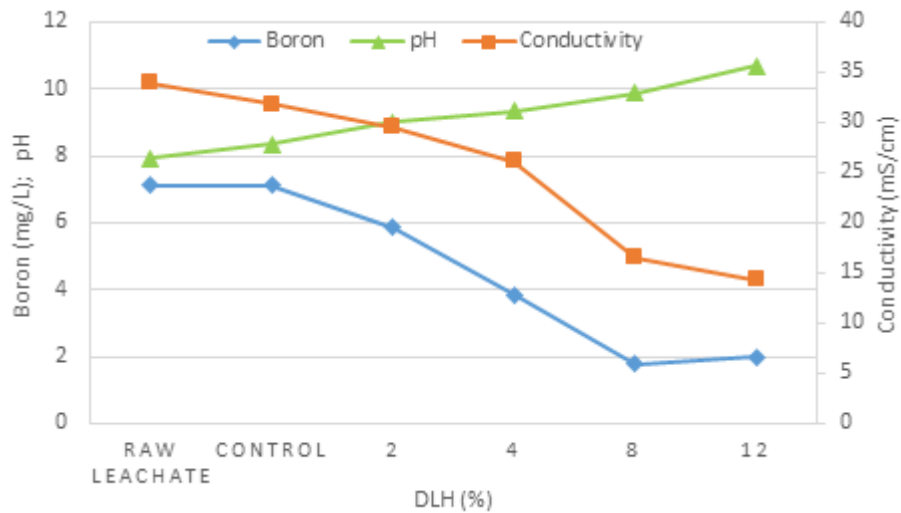


Figure 3. Boron concentration, conductivity and pH in raw landfill leachate, control (without hydrotalcite) and with addition of 2, 4, 8 and 12% hydrotalcite (DLH).

Four percent hydrotalcite was chosen to continue the tests because it reduced boron to a level in compliance with legislation.

3.4. Comparative experiment with landfill leachate treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), *M. oleifera* seed (LMS), *M. oleifera* extract (LME) and activated carbon (LAC<sub>1</sub> and LAC<sub>4</sub>).

The analysis were performed only for variables with results in disagreement with legislation or values that could impact the balance of the natural environment.

#### 3.4.1. Microbial count

Table 5 displays the number of total coliforms and *E. coli*, indicating that these bacteria did not resist the treatments and were also not found in the control. The adsorbents demonstrated good clarification and precipitation capacity, dragging the microorganisms in the samples to the sludge and reducing the initial number to about  $10^2$  CFU/mL, except the *M. oleifera* extract, which maintained the count at  $10^4$  CFU/mL, like the control. The leachate used as control in the experiments was subjected to agitation and filtration processes as well as the treatments tested. Thus, some variables underwent alterations differing from the crude leachate. The number of fungi was small in the landfill leachate and none were detected in the treatments.

Table 5. Microbial quantification of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), *M. oleifera* seed (LMS), *M. oleifera* extract (LME), 1% activated carbon (LAC<sub>1</sub>) and 4% activated carbon (LAC<sub>4</sub>).

	Landfill leachate	Control	LH	LHr	LMS	LME	LAC <sub>1</sub>	LAC <sub>4</sub>
Fungi (CFU/mL)	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Bacteria (10 <sup>3</sup> CFU/mL)	130	30	2.0	4.0	5.0	36	4.0	3.5
Total coliforms (MPN/100mL)	21430	-	-	-	-	-	-	-
<i>E. coli</i> (MPN/100mL)	740	-	-	-	-	-	-	-

#### 3.4.2. Physicochemical analysis

Leachate agitation and filtration procedures were sufficient to induce changes in several variables. The pH of the control increased in relation to the value of the leachate in nature, whereas the conductivity, turbidity, BOD<sub>5</sub> and COD decreased and no change occurred in the true color (Figure 4).

All adsorbents maintained the pH of the leachate within the limits established by legislation (Figure 4), but the use of hydrotalcite made the leachate more alkaline than the other adsorbents studied. Depending on the initial leachate pH, the use of hydrotalcite could exceed the maximum limit permitted for effluent emission (pH 9).

All adsorbents decreased conductivity. The best results were achieved by hydrotalcite and 4% activated carbon, with reductions of 51.5 and 50.2%, respectively (Figure 4). However, conductivity around 15 mS/cm is very high compared to the receiving bodies of water (freshwater rivers), in which conductivity ranges from 0 to 800 µS/cm [30].

The best result for true color was achieved with 4% activated carbon (98% removal rate). Hydrotalcite removed about 70%. Paterniani et al. [13] used a coagulant solution obtained from *M. oleifera* seeds to treat water and found a 90% apparent color reduction in a simple sedimentation process. In the landfill leachate treatment, however, the *M. oleifera* extract was the adsorbent with the lowest removal rate (19%) (Figure 4).

Treatment with *M. oleifera* seed increased the turbidity of the leachate approximately tenfold. This may have been due to the alkaline pH, which hindered the precipitation of the pulverized *M. oleifera* seed, making the leachate turbid. Beginning with initial turbidity of 102 NTU, the *M. oleifera* extract reduced the turbidity of the leachate by approximately 44%. Using *M. oleifera* extract for water treatment, Ribeiro [25] obtained approximately 90% removal rates

starting with initial turbidity of 22.5 NTU, but also found that the increase in pH led to a decrease in turbidity removal capacity. The best results were achieved in the treatment with hydrotalcite, which reduced the turbidity of the leachate by approximately 58% (Figure 4). The greatest reduction in BOD<sub>5</sub> was achieved by hydrotalcite (approximately 95%), followed by 4% activated carbon (81%). These adsorbents adapted the leachate to the norm established by Article 18 [15], which determines that treatment should reduce BOD<sub>5</sub> by at least 80%. Thus, the effluent after treatment with these adsorbents could be released into a receiving body of water. These reductions are comparable to the rates described by Hashemi et al. [38] using filter membranes. The reused hydrotalcite reduced BOD<sub>5</sub> by approximately about 78%, which is near the rate required by legislation. Neither the *M. oleifera* extract nor seeds seed reached satisfactory levels of BOD<sub>5</sub> reduction (Figure 4). Regarding COD, hydrotalcite and 4% activated carbon were the adsorbents that achieved the best results, with reductions of about 43 and 48%, respectively. The *M. oleifera* extract and seed led to an increase in COD by 12 and 27%, respectively (Figure 4). Thus, *M. oleifera* only lowered BOD<sub>5</sub> by 18% and increased the COD of the leachate.

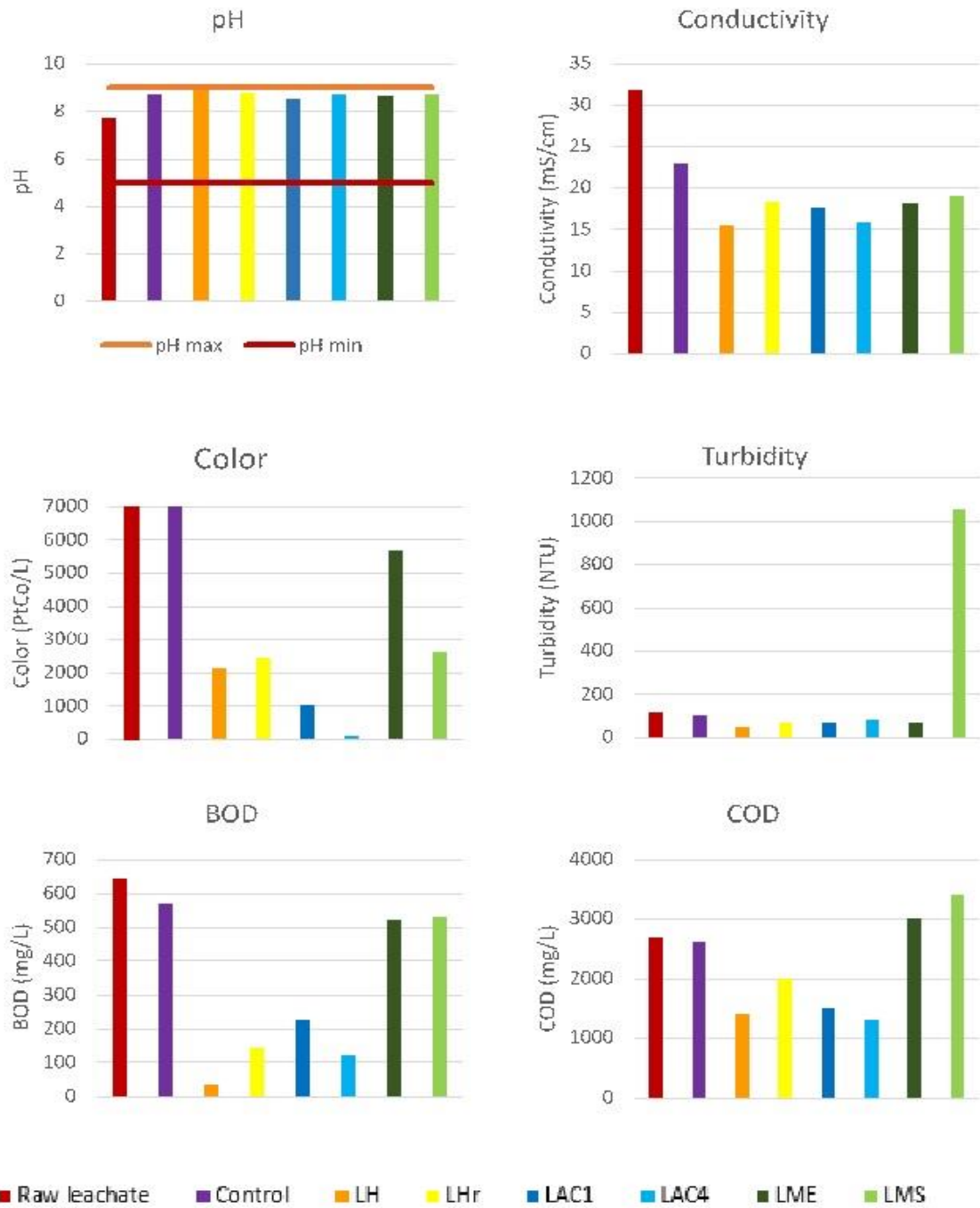


Figure 4. Results of pH, conductivity, true color, turbidity, COD and BOD<sub>5</sub> analysis of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHR), *M. oleifera* seed (LMS), *M. oleifera* extract (LME), 1% activated carbon (LAC<sub>1</sub>) and 4% activated carbon (LAC<sub>4</sub>).

Figure 5 shows that only hydrotalcite was effective at removing boron, adjusting the boron level of the leachate to legislation. In contrast, 4% activated carbon did not remove boron satisfactorily. According to Farrokhzadeh et al. [39], *M. oleifera* is a relatively efficient

biosorbent for heavy metal removal from aqueous solutions. However, *M. oleifera* was not efficient with regard to boron adsorption from landfill leachate.

The agitation and filtration procedures caused a decrease in the ammonia level when the control was compared to the leachate in nature (Figure 5). Hydrotalcite and reused hydrotalcite removed approximately 35% of ammonia. Activated carbon at two concentrations (LAC<sub>1</sub> and LAC<sub>4</sub>) maintained the ammonia levels close to that of the control, indicating that this adsorbent was unable to adsorb ammonia. The *M. oleifera* adsorbents added ammonia to the system, with higher indices than the control.

As hydrotalcite has magnesium and aluminum in its constitution, additional analysis were performed to determine whether excessive amounts of these two elements would be added to the leachate. Figure 5 shows that treatment with reused hydrotalcite led to an increase in aluminum concentration in the leachate from 0.22 to 4.5 mg/L. The reuse of hydrotalcite may destabilize the adsorbent, causing the release of the aluminum contained in its octahedral structure. With the other adsorbents, including hydrotalcite, aluminum levels remained close to that of the control. An increase in magnesium was found in the treatments with the two types of hydrotalcite, with the higher index found when the reused hydrotalcite was employed (400 mg/L).

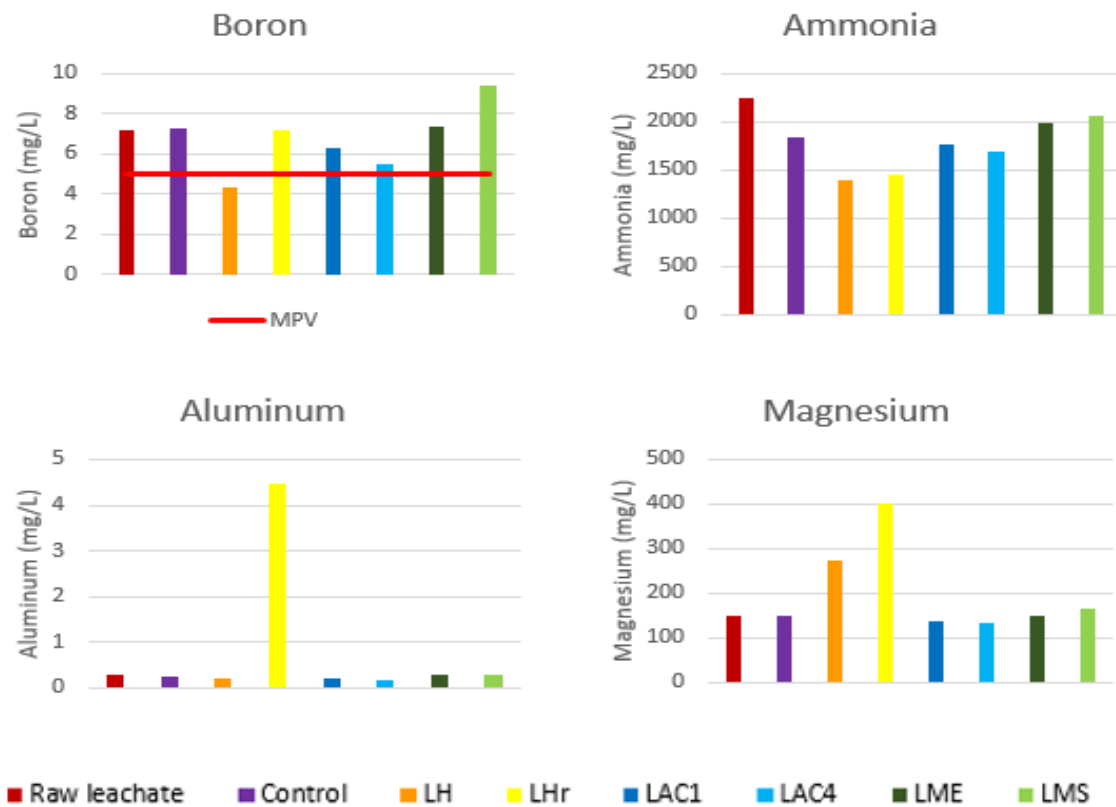


Figure 5. Results of boron, magnesium, aluminum, and ammonia analysis of the landfill leachate in nature, control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHR), *M. oleifera* seed (LMS), *M. oleifera* extract (LME), 1% activated carbon (LAC<sub>1</sub>) and 4% activated carbon (LAC<sub>4</sub>).

None of the adsorbents analyzed removed chlorides or sodium efficiently. Souza [40] found that hydrotalcite was able to remove the anions  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $PO_4^{3-}$ , but not  $Cl^-$ ,  $Br^-$  or  $NO_3^-$ . Competition between anions for the hydrotalcite adsorption sites leads to less removal. The site preference was for the anion with the highest effective load, which is in agreement with data described by Das et al. [41] and Tong et al. [42]. Due to the complex composition of the leachate, this type of competition must also occur.

### 3.5. Landfill leachate toxicity tests with *Daphnia similis*.

A bioindicator test was performed to evaluate the toxicity of the leachate studied. The results of the acute toxicity test showed that, despite the efficiency of the adsorbents regarding the reduction of important variables, none was able to decrease the toxicity to *D. similis* (Table 6).

Table 6: Results of toxicity test with *Daphnia similis* with landfill leachate control (without adsorbent) and treated with hydrotalcite (LH), reused hydrotalcite (LHr), *M. oleifera* seed (LMS), *M. oleifera* extract (LME), 1% activated carbon (LAC<sub>1</sub>) and 4% activated carbon (LAC<sub>4</sub>).

	Control	LH	LHr	LAC <sub>1</sub>	LAC <sub>4</sub>	LMS	LME
EC(50)*	1.23	1.78	1.75	1.76	1.73	1.77	1.73

\* EC(50): minimum concentration capable of causing harmful effect in 50% of test organisms  
The EC(50) of the treatments was around 1.75, showing a small improvement over the control, but still demonstrating a high level of toxicity.

#### 4. CONCLUSIONS

The characterization of the landfill leachate demonstrated that the variables that increase toxicity and are in disagreement with legislation were maintained in the four samples tested, regardless of the analyzed period (dry or rainy). Low values were found for heterotrophic bacteria and fungi, indicating that the conditions of this leachate do not favor microbiological growth and could therefore hinder biological treatment. Total coliforms and *E. coli* values were above those permitted for receiving bodies of water. The physicochemical analysis demonstrated high conductivity, color, turbidity, COD, BOD<sub>5</sub>, ammonia, boron, sodium and chlorides.

The treatment with hydrotalcite achieved the best results regarding reductions in conductivity, turbidity, COD, BOD<sub>5</sub>, boron and ammonia as well as the second best result regarding the removal of color from the leachate. While pH was increased, the value was within the limit permitted by legislation.

Reused hydrotalcite achieved good results regarding reductions in conductivity, color, turbidity, BOD<sub>5</sub> and ammonia, although its efficiency was lower than hydrotalcite and 4% activated carbon. Moreover, reused hydrotalcite was unable to remove boron from the leachate and both aluminum and magnesium levels were increased.

The use of 4% activated carbon resulted in better color and COD removal rates and adequate reductions in conductivity, turbidity and BOD<sub>5</sub>, but did not remove boron or ammonia satisfactorily. Treatment with 1% activated carbon achieved similar results, but with less reduction.

When compared to the other adsorbents, treatments with *M. oleifera* seed and extract were less efficient. This type of adsorbent produces important results for the treatment of water, but is not indicated for the treatment of landfill leachate.

All adsorbents were able to decrease the amount of heterotrophic bacteria approximately tenfold, except the *M. oleifera* extract, for which the count remain close to the control. Total coliforms and *E. coli* did not resist the treatments.

The adsorbents were not able to remove sodium or chloride from the leachate nor reduce the toxicity to *D. silmilis*.

This is a preliminary study that evaluated the possibility of using of adsorbents for the treatment of landfill leachate. Hydrotalcite proved to be very efficient in the improvement of several variables, but further studies are needed to determine methods for the effective removal of the toxicity of the leachate.

#### ACKNOWLEDGMENTS:

The authors are grateful to Rio Claro City Hall for the permission to collect the landfill leachate samples.

Financial support: CAPES.

#### 5. REFERENCES

- [1] S. Renou, J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.*, 150.3 (2008) 468-493.
- [2] I. Nascimento Filho, C. Von Mühlen, E.B. Caramão. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. *Quim. Nova*, 24.4 (2001) 554-556.
- [3] N.K.Lazaridis and D. D. Asouhidou. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Res.*, 37.12 (2003) 2875-2882.
- [4] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi and F. Mizukami. Layered double hydroxides and their pillared derivatives—materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. *Appl. Catal. A: General*, 182.2 (1999) 237-247.
- [5] Y. Seida and Y. Nakano. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.* 36.5 (2002) 1306-1312.
- [6] L.D. Conceição, S.B. Pergher, C.C. Moro and L.C. Oliveira. Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants in water. *Quím. Nova*, 30.5 (2007) 1077-1081.
- [7] L. Costa, C. Ladeira, and A. Colli Badino. Overproduction of clavulanic acid by extractive fermentation. *Electron. J. Biotechnol.* 18.3 (2015): 154-160.

- [8] T. Delazare, L.P. Ferreira, N.F. Ribeiro, M.M. Souza, J.C. Campos and L. Yokoyama. Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 49.8 (2014), 923-932.
- [9] T. Wajima. Removal of boron from geothermal water using hydrotalcite. *Toxicological & Environ Chemistry*, 92.5 (2010) 879-884.
- [10] R.V. Karadi, N.B. Gadge, K.R. Alagawadi and R.V. Savadi. Effect of *Moringa oleifera* Lam. root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. *J. Ethnopharmacology*, 105.1 (2006) 306-311.
- [11] G.L. McConnachie, G.K. Folkard, M.A. Mtawali and J.P. Sutherland. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. *Water Res.*, 33.6 (1999), 1425-1434.
- [12] A.B. Joly. *Botânica: introdução à taxonomia vegetal*. São Paulo: Companhia Editora Nacional (1979).
- [13] J.E.S. Paterniani, M.C. Mantovani and M.R. Sant'Anna. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. *Revista Brasileira de Eng. Agríc. Ambiental* (2009) 765-771.
- [14] C.S. Barbosa, S.A.A. Santana, C.W.B. Bezerra and H.A. dos Santos Silva. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quím. Nova*, 37.3 (2014) 447-453.
- [15] São Paulo (Estado). Decreto Estadual nº 8468, de 8 de setembro de 1976: aprova o regulamento da lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente. São Paulo (SP): Diário Oficial do Estado de São Paulo.
- [16] CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Norma técnica L. 5.201- Bactérias Heterotróficas– Contagem em placas: método de ensaio. São Paulo, (1986) 26.
- [17] Titrations. info. Mohr method. Available at <http://www.titrations.info/precipitation-titration-argentometry-chlorides-Mohr> Access: November 2016.
- [18] US EPA. Method 7062: Antimony and Arsenic (Atomic Absorption, Borohydride Reduction), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Revision 00 (1994). Available at <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7062.pdf>
- [19] US EPA. Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Revision 3 (2007). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-6010c-sw-846-inductively-coupled-plasma-atomic-emission>

- [20] APHA SMEWW. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd revised ed., 2012.
- [21] US EPA. Method 7470A (SW-846): Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique), Revision 1 (1994). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-7470a-sw-846-mercury-liquid-wastes-manual-cold-vapor-technique>
- [22] US EPA. Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0 (1997). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3001-revision-10-determination-inorganic-anions-drinking-water>
- [23] E.L. Crepaldi, and J.B. Valim. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Quím. Nova, 21.3 (1998) 300-311.
- [24] T. Okuda, A.U. Baes, W. Nishijima and M. Okada. Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution. Water Res., 35.2 (2001) 405-410.
- [25] A.T. Ribeiro. Aplicação da *Moringa oleifera* no tratamento de água para consumo humano. Remoção de poluentes por coagulação-floculação. (2012) 69f. Dissertação de mestrado – Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2012.
- [26] S. Katayon, M.J. Megat Mohd Noor, M. Asma, L.A. Abdul Ghani, L.A. Thamer, I. Azni, J. Ahmad, B.C. Khor and A.M. Suleyman, Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation, Biorsour. Technol., 97 (2006) 1455–1460.
- [27] D.C. Costa, F.A. Medeiros Rodrigues, G.A. Thurler Fontoura, J.C. Campos and M. Dezotti. Tratamento do efluente de uma indústria química pelo processo de lodos ativados convencional e combinado com carvão ativado. Eng. Sanit.Ambiental, 8.4 (2003) 274-84.
- [28] R.C. Tomasella, E.G. de Oliveira, D.F. de Angelis and M.L. Garcia. Avaliação do potencial de compostos naturais (argila, turfa e carvão) na remoção do chumbo (Pb) e da toxicidade de um efluente industrial. Eng. Sanit.Ambiental, 20.2 (2016) 251-258.
- [29] ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12713:2016 Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, (2016) 21.
- [30] AGSOLVE, Como e porque medir a Condutividade Elétrica com sondas multiparâmetros. Available at <https://www.agsolve.com.br/noticias/como-e-porque-medir-a-condutividade-eletrica-ce-com-sondas-multiparametros> Access: November 2016.

- [31] C.N. Oliveira, V.P. Campos and Y.D. Pinto Medeiros. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. *Quím. Nova*, 33.5 (2010) 1059-1066.
- [32] SABESP. Companhia de saneamento básico de São Paulo. Qualidade de água. Available at <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40> Access: November 2016.
- [33] C. Amor, E. De Torres-Socias, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, and M.S. Lucas. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 286 (2015) 261-268.
- [34] A.E. Domingos. Avaliação do meio ambiente de Santa Gertrudes - SP e propostas para uma agenda local. 2004. vii, 144 f. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2004.
- [35] CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. (2009) 43.
- [36] WHO - World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: recommendations. World Health Organization (2004).
- [37] Brasil. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília: Ministério da Saúde (2011).
- [38] H. Hashemi, Y. Hajizadeh, M.M. Amin, B. Bina, A. Ebrahimi, A. Khodabakhshi, A. Ebrahimi, H.R. Pourzamani, Macropollutants removal from compost leachate using membrane separation process, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 7149-7154.
- [39] H. Farrokhzadeh, E. Taheri, A. Ebrahimi, A. Fatehizadeh, M.V. Dastjerdi, B. Bina, Effectiveness of *Moringa oleifera* powder in removal of heavy metals from aqueous solutions, *Fresenius Environ. Bulletin*, 22 (2013) 1516-1523.
- [40] L.G. Souza. Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. 2008. 132p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, 2008.
- [41] J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh and K.M. Parida. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.*, 32.3 (2006) 252-260.
- [42] X. Tong, Z. Yang, P. Xu, Y. Li and X. Niu. Nitrate adsorption from aqueous solutions by calcined ternary Mg-Al-Fe hydrotalcite. *Water Sci. Technol.*, 75.9 (2017) 2194-2203.

**CAPÍTULO 3: Artigo 2: Study of biodegradation and toxicity of waste from the landfill leachate treatment with hydrotalcite.**

AUTHORS: Nair Conde de Almeida<sup>1</sup>, Adriano Uemura de Faria<sup>1</sup>, Valdenilson José Alves de Oliveira<sup>1</sup>, José Silvio Govone<sup>2</sup> and Dejanira de Franceschi de Angelis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Biochemistry and Microbiology - Institute of Biosciences – Universidade Estadual Paulista, UNESP. <sup>2</sup>Center of Environmental Studies - CEA - Institute of Geosciences and Exact Sciences – Universidade Estadual Paulista, UNESP. Av. 24A, nº 1515, Bela Vista, CEP 13506-900, Rio Claro, São Paulo, Brazil, tel. 55 19 35264184. ([ncondealmeida@yahoo.com](mailto:ncondealmeida@yahoo.com)), ([aufaria@yahoo.com.br](mailto:aufaria@yahoo.com.br)), ([zito@rc.unesp.br](mailto:zito@rc.unesp.br)) ([jsgovone@rc.unesp.br](mailto:jsgovone@rc.unesp.br)) and ([dangelis@rc.unesp.br](mailto:dangelis@rc.unesp.br))

Corresponding author: Nair Conde de Almeida ([ncondealmeida@yahoo.com](mailto:ncondealmeida@yahoo.com))

**RESUMO**

Apesar do potencial tóxico do lixiviado de aterro sanitário, alguns pesquisadores têm sugerido sua utilização para fertirrigação. As características que tornam o lixiviado de aterro potencialmente poluidor são também aquelas que estimulam sua utilização agrícola, como o teor de N-amoniaco e de material orgânico estabilizado. Entretanto, altas concentrações destes juntamente com minerais dissolvidos como potássio e sódio, podem proporcionar impactos negativos no ambiente. A hidrotalcita, tem sido usada para adsorção e purificação de efluentes. O chorume bruto, tratado com hidrotalcita e o lodo deste tratamento foram submetidos a

análises físico-químicas, microbiológicas, de toxicidade e de biodegradabilidade. O tratamento alcançou bons índices de remoção dos parâmetros condutividade (51%), turbidez (58%), DBO<sub>5</sub> (95%), boro (40%), amônia (35%), DQO (43%), cor (70%), coliformes totais coliforms e *E. coli*, mas não foi capaz de diminuir níveis de cloretos e sódio e alcalinizou o lixiviado. Os testes de toxicidade demonstraram que o tratamento com hidrotalcita diminuiu em 21,63% a toxicidade para *Artemia* sp e em 42% para *L. sativa*. A disposição de chorume no solo provocou inibição na germinação e desenvolvimento de *L. sativa* em relação ao controle. Os vasos com chorume bruto apresentaram inibição de 12% e com lixiviado tratado 5%. Inicialmente o chorume a 50m<sup>3</sup>/ha potencializou o crescimento bacteriano e inibiu crescimento fúngico, após 84 dias de experimento houve uma estabilização da microbiota, exceto nos ensaios com 200m<sup>3</sup>/ha onde a inibição permaneceu para fungos. A disposição de 200m<sup>3</sup>/ha de chorume no solo demonstrou que repetidas adubações podem tornar o solo inviável para o plantio. O solubilizado do solo dos vasos revelou que o chorume bruto acarretou toxicidade para *D. similis*. A disposição de 2,5% de lodo do tratamento no solo estimulou o crescimento de *L. sativa* aumentando em 42% a biomassa em relação ao controle, não apresentando impacto negativo sobre a microbiota do solo e nem toxicidade para *D. similis*. O ensaio de biodegradação com chorume a 5% mostrou que o inóculo introduzido incentivou a biodegradação, aumentando a eficiência diária do processo em média 6% e 9% para os chorumes tratado e bruto, respectivamente. Apesar da biodegradação eficiente (50% em 24 horas), o potencial tóxico do lixiviado não foi eliminado como pode ser comprovado pelo experimento em vasos. O experimento de respirometria não se mostrou uma técnica eficiente para determinar a biodegradação do lodo, pois o sistema sofre influência das características químicas da hidrotalcita.

Palavras-chaves: Chorume, hidrotalcita, ecotoxicidade, biodegradação

#### ABSTRACT

Despite the toxic potential of landfill leachate, some researchers have suggested its use as fertilizer. However, high leachate concentrations can have negative impacts on the environment. Hydrotalcite has been used for effluents adsorption and purification. The sludge, raw and treated leachate were subjected to physicochemical, microbiological, toxicity and biodegradability analysis. Treatment with hydrotalcite produced good results to remove conductivity (51%), turbidity (58%), BOD<sub>5</sub> (95%), boron (40%), ammonia (35%), COD (43%), color (70%), total coliforms and *E. coli*, but could not remove sodium and chloride and led to an increase in pH. Toxicity tests showed that treatment with hydrotalcite decreased by 21.63%

the toxicity to *Artemia* sp and 42% to *L. sativa*. The leachate discarded in the soil caused inhibition in the germination and development of *L. sativa* in relation to the control (raw 12% and treated 5%). Initially, 50m<sup>3</sup>/ha landfill leachate potentiated bacterial growth and inhibited fungal growth, after 84 days there was a microbiota stabilization, except in the high concentration trials where the inhibition remained for fungi. The use of 200m<sup>3</sup>/ha landfill leachate made the soil unviable for planting. The analysis of the vessel soil showed that the raw leachate caused toxicity to *D. similis*. The introduction of 2.5% sludge stimulated the growth of *L. sativa* and increased in 42% biomass in relation to the control, with no negative impact on the soil microbiota or toxicity to *D. similis*. The biodegradation test showed that the inoculum increased the average daily efficiency of the process. Despite the efficient biodegradation (50% in 24 hours), the leachate toxic potential was not eliminated. The respirometry experiment was not an efficient technique to determine the sludge biodegradation, since the system is influenced by hydrotalcite chemical characteristics.

Keywords: Landfill leachate, hydrotalcite, ecotoxicity, biodegradation.

## 1. INTRODUCTION

Despite the toxic potential of landfill leachate, some researchers have suggested the use of leachate as fertilizer. Waste disposal in soil is often the cause of many controversies [1]. However, soil is the best and safest medium for disposal of pollutants. The soil is better able to oxidize or precipitate pollutants and remove them from the food chain, more safely than air or water. Another benefit of disposing of such waste in the soil concerns the possibility of being used in the recovery of degraded areas, or in agriculture, as fertilizers. With the increase of mineral fertilization costs, the use of residues produced by anthropic activities became attractive in order to improve soil conditions and reduce production costs [2].

The same characteristics that make landfill leachate potentially polluting are also those that make it attractive for agricultural use, such as the N-ammoniacal and the stabilized organic material content. According to Bayer and Mielniczuk [3], organic matter determines some soil characteristics. Chemical characteristics: such as nutrients availability, cation exchange capacity and the complexation of micronutrient and toxic elements; physical characteristics: such as the improvement of soil aggregation and also microbiological characteristics: since it is a source of carbon, energy and nutrients for microorganisms.

One of the main concerns regarding the release of effluents into the soil is the possibility of causing contamination by heavy metals. In the case of leachate from landfills that are already

in the methanogenic phase, the heavy metals concentration is minimized. These low levels are attributed to the fact that the leachate produced in the methanogenic phase presents alkaline pH, which contributes to keep the metals in their insoluble form [4]. The low concentration of metals in this leachate makes these elements not limiting to their disposal in agricultural areas. However, this product carries high organic load and dissolved minerals such as N-ammoniacal, potassium and sodium which, when in high concentrations in the soil, can have negative impacts on the environment.

In search of treatments that diminish the toxic potential of this leachate the use of adsorbents has been evaluated. Hydrotalcites are double lamellar hydroxides (DLHs) with a high anion exchange capacity that have been successfully used as adsorbents for contaminants and anions, such as borates in industrial effluents [5] and in the removal of several parameters such as BOD, COD, ammonia, etc. in the leachate treatment [6].

The structure of DLHs is derived from brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).  $\text{Mg}^{2+}$  ions are octahedrally organized by hydroxyl groups, with octahedrons sharing edges and forming neutral layers that are maintained stacked by hydrogen bonds. DLHs have a wide variety of applications as heterogeneous catalysts [7], adsorbents [8,9], anion exchangers [10] and are also employed in pharmaceutical products [11]. The removal of anions from a solution by DLHs usually occurs through the combination of two processes: anion exchange and adsorption [5]. Some examples of the removal process through anion exchange include the treatment of water for the removal of Cr (VI) compounds, phosphates and boron [5, 12].

Li and Zhao [13] used magnesium ammonium phosphate to induce N precipitation of the leachate generated in Hong Kong landfills which contained high N-ammoniacal loading (2000 to 5000 mg/L), thus producing nitrogen fertilizer. The use of this fertilizer in the soil produced good results in the stimulation of plant growth.

Gillman [14] reported the use of bentonite and hydrotalcite as adsorbents to treat the effluent flow from confined animal feeding. In this work Gillman [14] proposed that the hydrotalcite used in the treatment should be reused as fertilizer.

In this context, there is a need for prior knowledge of the waste characteristics to be disposed of and the development of studies in order to determine the possible influence of this leachate in the environment. This requires, among other tests, the evaluation of soil biodegradation through respirometric assays and toxicity analysis, determining its influence in the environment.

Conventionally, the hazard assessment of landfill leachate is based on the identification of individual contaminants through chemical analysis. Although this analysis may determine the

presence of potential contaminants, in many cases a part of the toxic pollutants remain undetected [15].

To evaluate the pollutant potential of landfill leachate, essays with test organisms have been indicated. The toxic effect on biological systems should be considered to be exerted by the combined action of all the harmful substances present in the sample, including those which are non-toxic by themselves but which affect the physicochemical properties of the system and consequently the life conditions of organisms [16]. Thus, the use of bioassays as screening tools to characterize contaminants in a variety of environmental matrices such as landfill leachates has become a popular and powerful tool for environmental toxicology [17].

In this context, the present study aimed to characterize the leachate composition coming from the solid waste degradation of the Rio Claro-SP landfill, to verify the efficiency of the hydrotalcite adsorbent in the depollution of this leachate in relation to physicochemical and microbiological parameters besides to evaluate the toxicity and biodegradation of waste from this treatment.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Characterization of landfill leachate from Rio Claro Treatment Plant, São Paulo, Brazil

The leachate was subjected to the analysis determined by Article 18 of state decree 8468-1976 [18], which stipulates standards of effluent emission and complementary analysis for the best characterization of samples. The sample collected from the landfill was placed in ice-cooled thermal boxes with the temperature maintained between 5 and 10°C.

#### 2.1.1. Microbiological analysis

Microbiological analysis were performed immediately after of samples arrival at the laboratory. Microbial count: Total heterotrophic bacteria were counted using the pour-plate technique in PCA medium with addition of 5 ppm of actidione, following technical standard L. 5.201 [19]. For fungal counts, the spread-plate method was performed on a sabouraud dextrose agar medium with the addition of antibiotics (5 ppm of ampicillin and nalidixic acid). The plates with bacteria were kept at 35°C and those with fungi were kept at 28°C. For total coliform and *Escherichia coli* counts, the samples were diluted 100 times and analyzed using the Colilert® method.

#### 2.1.2. Physicochemical analysis:

Conductivity was determined using a conductivity meter (Marte®, model MD-11), pH was determined using a pH meter (Digimed®, model DM-22) and turbidity was determined using a spectrophotometer (Nanocolor® Marchery-Nagel). Regarding color, the samples were filtered

(0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter kit) and analyzed using photometric determination (Nanocolor® spectrophotometer Marchery-Nagel,  $\lambda$  433nm). Sedimented solids were analyzed in an Imhoff cone. Chlorides were analyzed using Mohr's method [20]. Ammonia was determined using a standard ammonia ion selective electrode (Thermo Fisher Scientific, Orion Products). Phenols, cyanides, sulfides, sulfates, aluminum, arsenic, boron, barium, cadmium, copper, chrome, hexavalent chromium, tin, soluble iron, fluorides, manganese, mercury, nickel, silver, selenium, sodium and zinc were analyzed at the São Lucas Laboratory of Environmental Analysis, Rio Claro, SP, Brazil (Table 1).

Table 1. Parameters analyzed and methodology used at São Lucas Laboratory of Environmental Analysis

Parameters	Methods
Total metals – arsenic and antimony	Antimony and arsenic (atomic absorption, borohydride reduction) [21].
Total metals	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [22]. Method : 3030E [23]. Method: 3500 Cr B [23].
Dissolved metals	Method 3030E [23].
Mercury	Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [22]. Mercury in Liquid Wastes (Manual Cold-Vapor Technique) [24]. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [22].
Anions	Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography [25]
Cyanides	Method: 4500-Cn <sup>-</sup> , D and E [23].
Sulfides	Method: 4500-S2 <sup>-</sup> D [23].

BOD<sub>5</sub> (biochemical oxygen demand in five days) and COD (chemical oxygen demand) were determined according to the Standard Methods [23].

## 2.2. Treatment with hydrotalcite (LH)

The synthetic hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) of the Sigma-Aldrich brand was used in this experiment. Before assembling the test, the hydrotalcite was calcined at 500°C on heating ramp of 10°C/min for 3 hours in a muffle and then stored in a desiccator.

The treatment was carried out in triplicates in flasks containing 100mL of leachate with hydrotalcite, under agitation (250rpm), in a shaker table for 30 minutes and temperature 28±2°C and 2 hours to decantation. The best concentration to be used was based on Almeida et al. [6] studies that determined 4% hydrotalcite for boron removal from landfill leachate. After

treatment, the leachate was filtered on 16 $\mu$ m filter paper to remove residues from the adsorbent and the sludge from the treatment was oven dried at 60°C, then subjected to microbiological, physicochemical and toxicity analyzes.

### 2.3. Toxicity tests

After treatment with hydrotalcite the sludge, raw and treated leachates were subjected to toxicity tests. For the sludge tests, 10g were placed in 90mL of distilled and autoclaved water, the flasks were shaken for 20 minutes, after 7 days decanting the supernatant was subjected to toxicity tests.

The results of the toxicity tests (EC<sub>50</sub>) with *D. similis*, *Artemia* sp and *L. sativa* were calculated from statistical analysis carried out by the Trimmed Spearman-Kärber Method using the software Jsphear [26].

#### 2.3.1. Acute toxicity test with *Daphnia similis*

Tests were conducted according to standard NBR 12713 [27] for the sludge, raw and treated leachates.

#### 2.3.2. Acute toxicity test with *Artemia* sp

Tests were conducted according to standard L05.021/1987 [28] for raw and treated leachates.

#### 2.3.3. Toxicity test with *Lactuca sativa*.

Tests were executed with raw (RL) and treated (HL) leachates at percentages 100; 75; 50; 25 and 10% and with sludge at 2.5; 5 and 10%. The tests were conducted on petri plates with filter paper, in 4 replicates containing 10 seeds each. The germination capacity and growth of roots and stems were analyzed after 96h.

#### 2.3.4. Growth assay of *L. sativa* in soil

The treatments were programmed with 6 replicates. Vessels with dimensions 8x8x9cm, surface area 64cm<sup>2</sup> and 300g soil were prepared without residue (control) and with residues in proportions, 200m<sup>3</sup>/ha raw leachate (RL200); 50m<sup>3</sup>/ha raw leachate (RL50); 200m<sup>3</sup>/ha treated leachate (HL200); 50m<sup>3</sup>/ha treated leached (HL50); 2.5% sludge (S2.5); 5% sludge (S5). According to Jones et al. [1], the application rate of landfill leachate in soil is 125 to 250m<sup>3</sup>/ha per year, the concentration of 200m<sup>3</sup>/ha was chosen to simulate maximum annual application and the concentration of 50m<sup>3</sup>/ha was chosen based on the results of the respirometric experiments, where 10% of leachate was used. To compose the soil with 200m<sup>3</sup>/ha of leachate, 4 waterings were made, 32mL of leachate was applied in each pot on the first, third, seventh and tenth days. To compose soil with 50m<sup>3</sup>/ha of leachate, on the tenth day, the vessels received 32mL of leachate. To prepare the soil with sludge, the amounts 7.5g (2.5%) and 15g (5%) were mixed in about 3cm of the superficial layer of the soil.

The control and vessels with sludge received 32mL of distilled water on the tenth day. After the introduction of residues into the soil, 12 days were waited for planting. In this period, all vessels were kept in greenhouse at room temperature and received 32mL of distilled water every 4 days. The quantities of water and leachate were determined respecting about 50% of the water retention capacity of the soil thus avoiding that at each irrigation the liquids were drained from the vessels.

After soil preparation with the residues, one of the replicates of each treatment was sacrificed for initial microbiological and toxicity analysis. Ten seeds of *L. sativa* were planted in each pot, totaling 50 seeds (5 pots) for each assay. The vessels were watered with 32mL of distilled water as needed.

Plant growth was followed for 84 days. After this period the plants were harvested, washed and dried at 105°C to obtain dry mass. Subsequently, the material was submitted to 550°C in muffle to obtain the organic matter. Due to the difficulty in separating the soil residues from the roots, the comparison of root growth was made only in terms of organic matter.

The soil was collected according to the technical standard L.6.245 [29], in the geographical coordinates: (Latitude: -22.36633347; longitude: -47.52396405) located in the municipality of Rio Claro, in São Paulo State, Brazil. These samples were taken from the soil surface layer of uncontaminated sites. Table 2 shows the physicochemical characteristics of the soil.

Table 2: Physicochemical characteristics of soil.

Macronutrients (mmolc/dm <sup>3</sup> )							V%	Relations	
K	Ca	Mg	H+Al	Al	SB	CEC	%	Ca/Mg	Mg/K
1,1	16	3	31	1	20,3	51,3	39,6	5,33	2,72
Micronutrients (mg/dm <sup>3</sup> )							pH	OM	P res
S	Na	Fe	Mn	Cu	Zn	B	CaCl <sub>2</sub>	g/dm <sup>3</sup>	g/dm <sup>3</sup>
8	6	40	3,3	0,3	2,3	0,21	5,1	22	3,0
Sand				Class		Sub-class			
Thick	Fine	Clay	Silt	Sandy silt soil		Sand			
55,8	27,3	10,9	6,0						

P, K, Ca, Mg: Anionic + cationic exchange resin; Fe, Mn, Ca, Zn: DTPA-TEA Extractor; B: 0,125% Barium chloride extractor. The soil samples were analyzed by ICASA (Institute of Campinas of Soil and Fertilizer Analysis Ltd.).

The statistical design was determined by Tukey test [30] comparing the amount of aerial organic matter of two independent groups separately. First: control, S2.5 and S5, and second: control, RL50 and HL50.

#### 2.3.4.1. Toxicity test with micro crustacean *D. similis* and initial and final microbial count of vessel soils

Samples of 10g of each soil were placed in 90mL of distilled and autoclaved water, the flasks were agitated for 20 minutes, after 2 hours of decantation the supernatant was submitted to the microbial count according to item 2.1.1, the microorganisms were quantified by counting the colonies in UFC/g dry soil. After 7 days of decantation the supernatant was submitted to toxicity test according to item 2.3.1.

#### 2.4. Respirometric assay

The Bartha and Pramer [31] respirometric method is a simple technique to determine the biodegradation of pollutants in the soil by quantifying the CO<sub>2</sub> released into the system [32]. The technique is presented as a low cost and simple alternative to evaluate the biodegradation rates of possible contaminants in the soil. The biodegradation experiments were carried out according to OECD [33] with temperature adjustment to 28°C, in Bartha biometer flasks (250 mL) used to measure the CO<sub>2</sub> microbial production. Triplicate flasks were prepared with 50g soil and addition of water, raw leachate, hydrotalcite treated leachate and sludge of the treatment, with and without inoculum according to the protocol (table 3) and incubated at 28±2°C in the dark. The quantities of leachate and water added to the treatments were adjusted to 70% water retention capacity of the soil. The test was extended for 52 days for raw and treated leachates and for 129 days for sludge.

Table 3: Assembly protocol of respirometric experiment.

	Treatments	Water (mL)	Inoculum (mL)	Raw leachate (mL)	Treated leachate (mL)	Sludge (g)
C	Soil (s)	8.0	-	-	-	-
Ci	s+inoculum (i)	7.5	0.5	-	-	-
RL5	s+5% Raw	5.5	-	2.5	-	-
RL5i	s+5% Raw +i	5.0	0.5	2.5	-	-
RL10	s+10% Raw	3.0	-	5.0	-	-
RL10i	s+10% Raw +i	2.5	0.5	5.0	-	-
HL5	s+5% Treated	5.5	-	-	2.5	-
HL5i	s+5% Treated +i	5.0	0.5	-	2.5	-
HL10	s+10% Treated	3.0	-	-	5.0	-
HL10i	s+10% Treated +i	2.5	0.5	-	5.0	-
S2.5	s+2.5% Sludge	8.0	-	-	-	1.25
S2.5i	s+2.5% Sludge +i	7.5	0.5	-	-	1.25
S5	s+5% Sludge	8.0	-	-	-	2.5
S5i	s+5% Sludge +i	7.5	0.5	-	-	2.5
S10	s+10% Sludge	8.0	-	-	-	5.0
S10i	s+10% Sludge +i	7.5	0.5	-	-	5.0

The soil used was described in table 2.

#### 2.4.1. Inoculum obtainment

The raw leachate was diluted to 50% with distilled water, enriched with 1% molasses of sugarcane and inoculated with the microorganisms isolated from its own plating. Thereafter, the flask was shaken for 48h at room temperature. The microbial count was done according to item 2.1.1.

#### 2.4.2. Statistical analysis

The statistical design was determined by the preliminary application of Shapiro Wilk test of normality [30]. In situations where the normality hypothesis was accepted, the Student's t-test of group comparison [30] was applied. Where normality was rejected, the Wilcoxon non-parametric test [30] was used. To evaluate the inoculum performance the Wilcoxon method [30] was applied considering CO<sub>2</sub> daily production. To evaluate the difference in biodegradation between raw and treated leachates, the Student's t-test [30] was used considering the biodegradation efficiency data.

### 3.RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterization of raw leachate (RL), leachate treated with hydrotalcite (HL) and sludge from the treatment (S)

The results are presented in tables 3; 4 and 5 and are related to the means of the values found. With respect to treated leachate and sludge, analysis were carried out only for the parameters that presented results in disagreement with the legislation or with values considered as impacting for the balance of the natural environment.

##### 3.1.1. Microbial count

The reduced number of heterotrophic bacteria and fungi demonstrates that this landfill leachate does not offer favorable conditions for microbiological growth and may impair biological treatment based only on biodegradation. With regards total coliforms and *E. coli*, the values are above the maximum allowed for elimination in class 2 rivers according to Article 11 [18]. After treatment with hydrotalcite, *E. coli* was not found in leachate or sludge, indicating that these bacteria did not survive the treatment, the total coliforms only appeared in the sludge. The adsorbent showed good precipitation capacity, dragging the microorganisms from the samples into the sludge (Table 4).

Table 4. Quantification of fungi, bacteria, total coliforms and *E. coli* of raw leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL) and sludge from the treatment (S). MVPr (maximum value permitted for class 2 rivers by article 11 [18]).

Parameters	RL	HL	S	MVPr
Heterotrophic bacteria ( $10^3$ CFU/mL)	14	2.7	6.8	NA
Fungi (CFU/mL)	20	<10	<10	NA
Total coliforms (MPN/100mL)	20460	-	1000	5000
<i>E. coli</i> (MPN/100mL)	240	-	-	100

Na: Not applicable

##### 3.1.2. Physicochemical analysis

Among the parameters inserted in table 4, only the sedimented solids are in accordance with the values determined by legislation. The pH of the raw leachate is in the range of allowed values, however, the hydrotalcite alkalizes the leachate, making it necessary to adjust the pH before its disposal. Regarding the other parameters, although legislation does not determine maximum indices for the release of effluents, the values found have a high probability of causing impacts on microbiological treatment or the environment in which this leachate is eventually discarded.

The conductivity values recorded in table 4 for raw leachate are above the values of freshwater bodies and fall between saline and marine water values. After treatment with hydrotalcite there is decrease of about 40%, however, the conductivity around 15mS/cm, is still high when compared to the bodies of receptors, which are freshwater rivers, where the mean ranges from 0 to 800 $\mu$ S/cm [34]

Regarding the true color, the hydrotalcite removed about 78%, but the values found are still high (table 4), considering the maximum allowed color value of 15U.C. in the water distributed to the population [35]. According to Oliveira et al [36], 75 PtCo/L is higher than acceptable for a class 2 river.

Maximum turbidity permitted in the public water supply is 5.0 NTU [35]. The turbidity of the leachate reached values higher than 98 NTU (table 4) and hydrotalcite removed about 49%.

Young landfills (<5 years) produce leachate characterized by high concentrations of BOD<sub>5</sub> (4000-1500mg/L), COD (25000-60000mg/L) and pH 4 [37]. The values, presented in Table 5, show that the leachate studied is in the methanogenic phase, with COD and BOD<sub>5</sub> averages around 3250 and 418mg/L, respectively, and pH above 8. The treatment with hydrotalcite resulted in 94% removal rates for BOD<sub>5</sub>, adjusting the leachate to the norm established by article 18 [18], which determines that a treatment should reduce BOD<sub>5</sub> by at least 80%. The BOD<sub>5</sub> removal by this adsorbent reached levels comparable to the rates described by Hashemi et al [38] using filter membranes. Treatment obtained 35% COD and 33% TOC removal rates. Table 5. Analyzes of pH, conductivity, true color, turbidity, sedimentable solids, COD, BOD<sub>5</sub> and TOC of raw landfill leachate (RL) and treated with hydrotalcite (HL). MVP -maximum value permitted by article 18 [18].

Parameters	RL	HL	MVP
pH	8.1	9.9	6-9
Conductivity ( $\mu$ S/cm)	25740	15250	NA
True color (Pt Co/L)	7060	1572	NA
Turbidity (NTU)	98	49	NA
Sedimented solids (mL/L)	<0.1	<0.1	<1.0
COD (mg/L)	3250	2100	NA
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	418	23.5	60
TOC (%)	0.24	0.17	NA

NA: Not applicable

Table 6 displays results of the metal and non-metal analysis. Based on Article 18 [18], only boron is above the limit established by legislation. Boron is found in the composition of glass, fiberglass additives, ceramics, insecticides and fertilizers. The appearance of this element at an amount above that expected in the leachate is likely due to the inclusion of industrial waste in the landfill [6]. Hydrotalcite removed 81% boron from leachate, Delazari et al. [5] also obtained 86% boron removal from solution with 30mg/L. The surface of hydrotalcite has residual positive charges that are compensated by adsorbed anionic species, which, in this case, is the borate ion.

Legislation does not establish maximum sodium and chloride values in effluents, but science demonstrates that these elements can cause an osmotic imbalance in receiving bodies of water at the point of release as well as the destabilization of soil, thereby affecting plant growth. In the landfill leachate, the sodium concentration reached values higher than 1700 mg/L. The limit established for sodium in drinking water is 200 mg/L [39]. With the treatment there was a small decrease in this index, but far below the desired levels.

High levels of chlorides were also found in the samples analyzed (Table 6). The treatment did not remove chlorides. Souza [40] observed that hydrotalcite was able to remove the anions  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $PO_4^{3-}$ , but not  $Cl^-$ ,  $Br^-$  or  $NO_3^-$ . Competition between anions for the hydrotalcite adsorption sites leads to less removal. The site preference was for the anion with the highest effective load, which is in agreement with data described by Das et al. [41] and Tong et al. [42]. Due to the complex composition of the leachate, this type of competition must also occur.

The high levels of ammonia demonstrate that the leachate is in an intermediate phase of aging, acquiring characteristics of the methanogenic phase, in which ammoniacal nitrogen levels can be between 3000 and 5000 mg/L [37]. The hydrotalcite removed ammonia by about 12%.

As hydrotalcite has magnesium and aluminum in its constitution, additional analysis were performed to determine whether excessive amounts of these two elements would be added to the leachate. As shown in Table 6, none of the elements had elevated indices after treatment.

In the characterization of the sludge from the treatment with hydrotalcite, high amounts of nitrogen, magnesium, phosphorus and potassium was observed, which may make its use interesting in soil fertilization (Table 6). However, the amounts of sodium and aluminum may be restricting factors. In this way toxicity experiments are necessary.

Table 6. Chemical analysis of metals and non-metals of raw landfill leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL) and residual sludge from the treatment (S). MVP (maximum value permitted by article 18 [18] and MVPr - maximum value permitted for class 2 rivers by article 11 [18].

Metals	RL(mg/L)	HL(mg/L)	S(mg/Kg)	MVP(mg/L)	MVPr(mg/L)
Arsenic	0.043	-	-	0.2	0.1
Aluminium	0.383	0.325	28444	NA	NA
Barium	0.178	-	-	5.0	1.0
<b>Boron</b>	<b>10.63</b>	<b>1.966</b>	<b>43</b>	<b>5</b>	<b>5</b>
Cadmium	<0.001	-	-	0.2	0.01
Lead	<0.005	-	-	0.5	0.1
Copper	0.017	-	-	1	1
Chrome	0.160	-	-	5.0	0.05
Hexavalent chromium	<0.100	-	-	0.1	0.1
Tin	0.025	-	-	4.0	2.0
Soluble iron	1.304	-	-	15	15
Fluoride	<10.000	-	-	10	10
Manganese	0.178	-	-	1	1
Magnesium	61	89	160288	NA	NA
Mercury	<0.0002	-	-	0.01	0.002
Nickel	0.163	-	-	2	2
Potassium	875	978	3433	NA	NA
Silver	<0.005	-	-	0.02	0.02
<b>Sodium</b>	<b>1719</b>	<b>1531</b>	<b>3812</b>	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Selenium	<0.005	-	-	0.02	0.01
Zinc	0.234	-	-	5	5
Non-metals	LN	LH	S	MVP	MVPr
<b>Chlorides</b>	<b>2617</b>	<b>2696</b>	-	<b>NA</b>	<b>NA</b>
Cyanide	<0.020	-	-	0.2	0.2
Sulfide	0.447	-	-	NA	NA
Sulfate	<50.000	-	-	NA	NA
Phenol	<0.05	-	-	0.5	0.001
Phosphorus	9.3	0.307	580	NA	NA
<b>Ammonia</b>	<b>2267</b>	<b>2003</b>	-	<b>NA</b>	<b>0.5</b>

NA: Not applicable, (-) Not quantified

### 3.2. Toxicity tests of raw landfill leachate, treated with hydrotalcite and residual sludge.

#### 3.2.1. Acute toxicity test with *D. similis* and *Artemia* sp.

The use of bioindicator tests is an important tool to evaluate the toxicity of the material studied. To verify the toxicity the pH of the treated leachate was adjusted to 7.9 with the use of phosphoric acid, since *D. similis* would not withstand the pH 9.9 resulting from the treatment. The introduction of phosphoric acid caused the precipitation of salts, probably ammonium phosphates. Li and Zhao [13], used  $MgCl_2 \cdot 6H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  to precipitate  $NH_4 + -N$

from the leachate from the Hong Kong landfill, obtaining a recovery of 92% of  $\text{NH}_4 + \text{-N}$  in the precipitate. The results of the acute toxicity tests showed that, despite the adsorbent efficiency in the removal of important parameters, there was no efficient decrease in toxicity to *D. similis*. However, trials with *Artemia* sp showed lower levels of toxicity (Table 7). *D. similis* are fresh water microcrustaceans, therefore do not support high levels of conductivity and salinity, which certainly influenced the survival of these organisms. In this way the identification of the effective difference in toxicity between the treated and the raw leachate could not be detected. *Artemia* sp are marine organisms capable of tolerating high concentrations of chloride ions found in most leachates, thus becoming adequate to determine the toxicity due to sources other than chlorides [43]. Therefore, the high conductivity and high degree of chlorides of the landfill leachate did not alter the survival of this microcrustacean. After treatment with hydrotalcite, it was possible to detect an improvement of 21.63% in the toxic condition of the landfill leachate (tab. 7). The toxicity of the landfill leachate in the methanogenic phase is probably due to the high concentration of ammonia, Svensson et al. [43] observed that after passing the sample through an ion exchange membrane to remove ammonia and heavy metals, toxicity was removed from all samples. However, when the samples were passed through activated carbon to remove the organic fraction, most of the toxicity still persisted. This led to the conclusion that the toxicity was mainly due to ammonia, since the concentration of heavy metal was not high enough to induce toxicity. Sludge leachate showed no toxicity to *D. similis*

Table 7: Toxicity test with *D. similis* and *Artemia* sp with raw landfill leachate (RL), treated with hydrotalcite (HL), treated and pH 7.9 (HL') and residual sludge from the treatment (S).

	RL	HL	S
<i>D. similis</i> EC <sub>(50)</sub>	1.23	1.78	NT
<i>Artemia</i> sp EC <sub>(50)</sub>	19.56	23.79	NA

EC<sub>(50)</sub>: Minimum concentration capable to causing deleterious effect in 50% of test organisms);

NT: not toxic; NA: not applicable

### 3.2.2. Toxicity test with *L. sativa*.

Figure 1 shows that the percentage of germination in the sludge tests remained high with levels close to that reached in the control. However, root and stem development present relevant differences. The roots of the treatments with sludge 2.5, 5 and 10% presented measures about 40, 70 and 75% smaller than the control, but stem development exceeded in 55, 64 and 45% respectively. The availability of nutrients changes root architecture. In poorer soils, root development is greater by nutrient demand; in richer soils the development becomes smaller

[44]. Thus, it can be concluded that the sludge concentrates important nutrients for plant development and showed no toxicity in these circumstances.

In the tests with raw (RL) and treated (HL) leachate at concentrations 75 and 100%, there was inhibition of germination, demonstrating their toxic potential. At concentrations below 50%, there is an improvement in the condition of the treated leachate relative to the raw. The HL25 assay increased seed germination by 28% compared to RL25, but root and stem growth was about 82% lower than control. In the HL10 assay there was no inhibition of germination and stem growth was about 27% greater than RL10, approaching very closely the stem measurements of the control. At concentrations 10 and 25%, it is possible to observe difference in the level of toxicity between treated and raw leachate due to the germination and stems development (Figure 1).

The raw leachate showed  $EC_{50}=25.22$  and the treated leachate  $EC_{50}=35.78$ , showing improvement of about 42% in the treated leachate condition compared to the raw, for *L. sativa* germination.

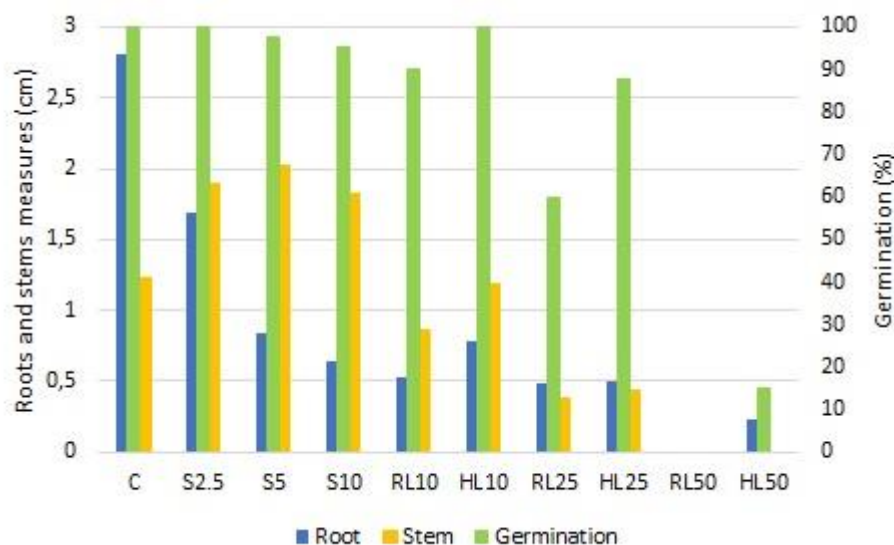


Figure 1. Root and stem measurements and *L. sativa* germination after 96 h of growth on plates with water (C), with 10, 25 and 50% raw landfill leachate (RL10, RL25, RL50), leachate treated with hydrotalcite at the same conditions (HL10, HL25 and HL50) and 2.5, 5 and 10% sludge from the treatment (S2.5, S5, S10).

### 3.2.3. Growth assay of *L. sativa* in soil

Germination at the control was 92%. In the vessels with  $200\text{m}^3/\text{ha}$  raw leachate there was no germination of *L. sativa*, in vessels with  $200\text{m}^3/\text{ha}$  treated leachate only 3 seeds germinated about 20 days later than all other treatments and did not develop normally (fig. 2). This demonstrates that repeated fertilization with landfill leachate can saturate the soil and render it

unviable for planting. Bowman et al. [45] and Williamson [46] noted soil salinity problems and vegetation scorching during longterm (>1 year) field trials involving the application of leachate to grassland. In addition, any disturbance caused by pollutants in the soil may impair the major microbiological factors and biochemical processes related to biogeochemical cycles [47, 4] .

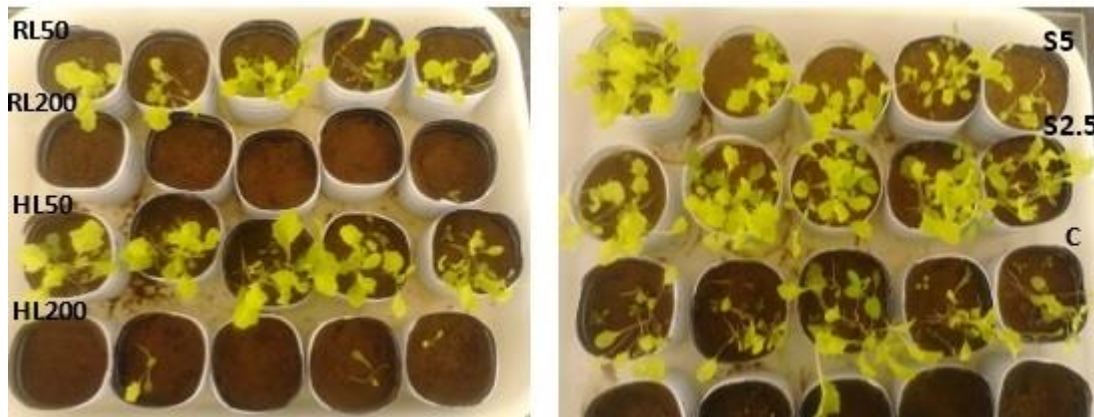


Figure 2. Vessels with 42 days after planting.

With 50m<sup>3</sup>/ha (RL50 and HL50) there was 54% germination, but the treated leachate test produced larger specimens, with leaves wider than the raw leachate (fig.3).

The pots with sludge S2.5 exceeded the control, inducing 96% germination. Figure 3 shows a better plant development with 2.5% sludge, in the pots with 5% sludge the germination decreases to 64% and the plants do not develop with the same vigor as in S2.5.



Figure 3. *L. sativa* development in pots of S2.5, S5, control and RL50, HL50, control with 84 days of experiment.

In figure 4 the average of the dry weights and organic matter of each treatment are compared. In S2.5 there was potentiation of the plants growth, roots and aerial part (stem and leaves) developed about 100 and 45% more than the control, respectively. Gillman [14] found that hydrotalcite used in treatment of swine breeding effluent adsorbs macro and micro nutrients, when this residue is used in the soil as fertilizer, the release of this nutrients is gradual, avoiding leaching losses and stimulating the plants growth. This gradual release also prevents excess phosphates from being carried to surface water bodies and inducing algal blooms. Increasing the amount of sludge to 5% resulted in inhibition of growth, this fact demonstrates that a

previous evaluation of the application conditions of the residue is required for each type of plant and soil. Excess nutrients may also inhibit plant growth. In addition, this residue contains sodium that can destabilize the osmotic soil balance. The Tukey test [30] applied to compare control, S2.5 and S5 showed significant differences ( $p < 0.01$ ) among the three assays.

Although the treated leachate performs better than the raw as fertilizer for *L. sativa* development, 50m<sup>3</sup>/ha did not provide an increase in productivity, there was a decrease of about 0.9% of organic matter produced in relation to the control (Figure 4). This indicates that long-term sustainable leachate irrigation schemes are likely to work at below-optimal rates of biomass production [1]. The Tukey test [30] applied to compare control, HL50 and RL50 showed significant differences ( $p < 0.01$ ) between the vessels with raw and treated leachates and between the vessels control and with raw leachate. The difference between vessels with treated and control was not significant.

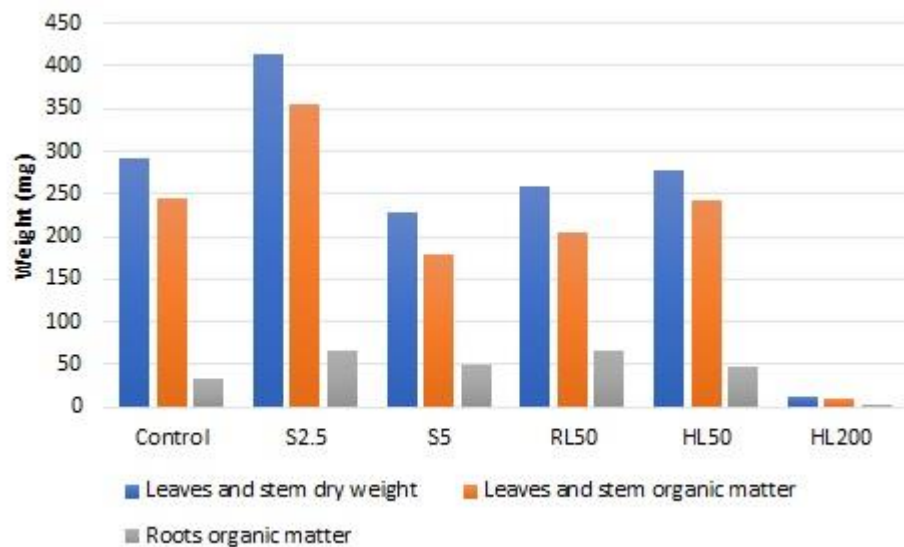


Figure 4. Dry weight of aerial part (stem and leaves), organic matter of aerial part and roots of assays with 2.5 and 5% sludge (S2.5, S5) and 50 and 200m<sup>3</sup>/ha treated leachate (HL50, HL200) and with 50% raw leachate (RL50) after 84 days.

### 3.2.3.1. Microbial count of vessels

The initial count (table 7) shows that high concentration of raw leachate caused a decrease in the amount of bacteria in soil, unlike the other samples that caused increase, treated leachate HL50 stimulated the growth, increasing in 100 times the number of bacteria in soil. All residues introduced into the soil caused a decrease in the fungi amount, especially HL200 and HL50 assays, Pattison et al. [48] found inhibition of the growth of arbuscular mycorrhizal fungi in soil under action of landfill leachate. Chen et al. [49], found that fungi developed better in soil at acid pH, the high pH of the samples may have rendered the medium unsuitable for these

microorganisms growth. The raw leachate and the sludge introduced total coliform that were not detected in the control and remained in the final count. *E. coli* was not found in any assay. The final count (Table 7) indicates that after 84 days, there was a stabilization of the soil bacterial population and the count in all the trials was around  $10^5$ CFU/mL, being very close to the control. The final count of the fungi around  $10^4$ CFU/mL shows that, after 84 days, soil conditions return to propitious fungal growth, except for RL200 and HL200, where the inhibitory effect remains.

Table 8. Initial and final microbial soil counts of vassels: control (C), with 200 and 50m<sup>3</sup>/ha raw leachate (RL200, RL50); with 200 and 50m<sup>3</sup>/ha of hydrotalcite treated leachate (HL200, HL50) and with 2.5 and 5% sludge of treatment (S2.5, S5).

	Heterotrophic bacteria ( $10^5$ CFU/mL)		Fungi ( $10^3$ CFU/mL)		Total coliforms (MPN/100mL)		<i>E. coli</i> (MPN/100mL)	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
Control	7.0	4.2	61.5	35.9	-	-	-	-
RL200	2.6	3.6	12.1	2.59	7300	5400	-	-
RL50	13.2	4.8	23.0	31.0	200	200	-	-
HL200	16.1	4.9	2.8	2.8	-	-	-	-
HL50	139.0	5.2	2.5	12.7	-	-	-	-
S2.5	19.0	3.9	2.0	14.9	250	200	-	-
S5	23.0	4.0	2.3	22.8	550	500	-	-

The soil of the S2.5,SL5, HL50, HL200 pots had no toxicity, however, soil of RL50 and RL200 were toxic to *D. similis*. Demonstrating that the introduction of raw leachate into the soil at such concentrations without prior treatment may harm the environment.

### 3.3. Respirometric assay

Figure 5 shows that in all experiments where the inoculum was introduced the CO<sub>2</sub> production was intensified. The comparison of CO<sub>2</sub> production between soil (C) and soil with inoculum (Ci) shows that the introduction of the inoculum increased CO<sub>2</sub> production by 23% in 52 days. This shows that the inoculum, produced from the leachate, has a greater capacity than the autochthonous microorganisms of the soil to biodegrade the organic matter available in the environment.

The statistical evaluation of the inoculum positive influence on biodegradation, by Wicoxon method [30], was significant for all assays, C and Ci ( $p = 0.0022$ ), RL5 and RL5i ( $p = 0.006$ ),

RL10 and RL10i ( $p = 0.0029$ ). HL5 and HL5i ( $p = 0.0029$ ), HL10 and HL10i ( $p = 0.0022$ ), S2.5 and S2.5i ( $p = 0.0007$ ).

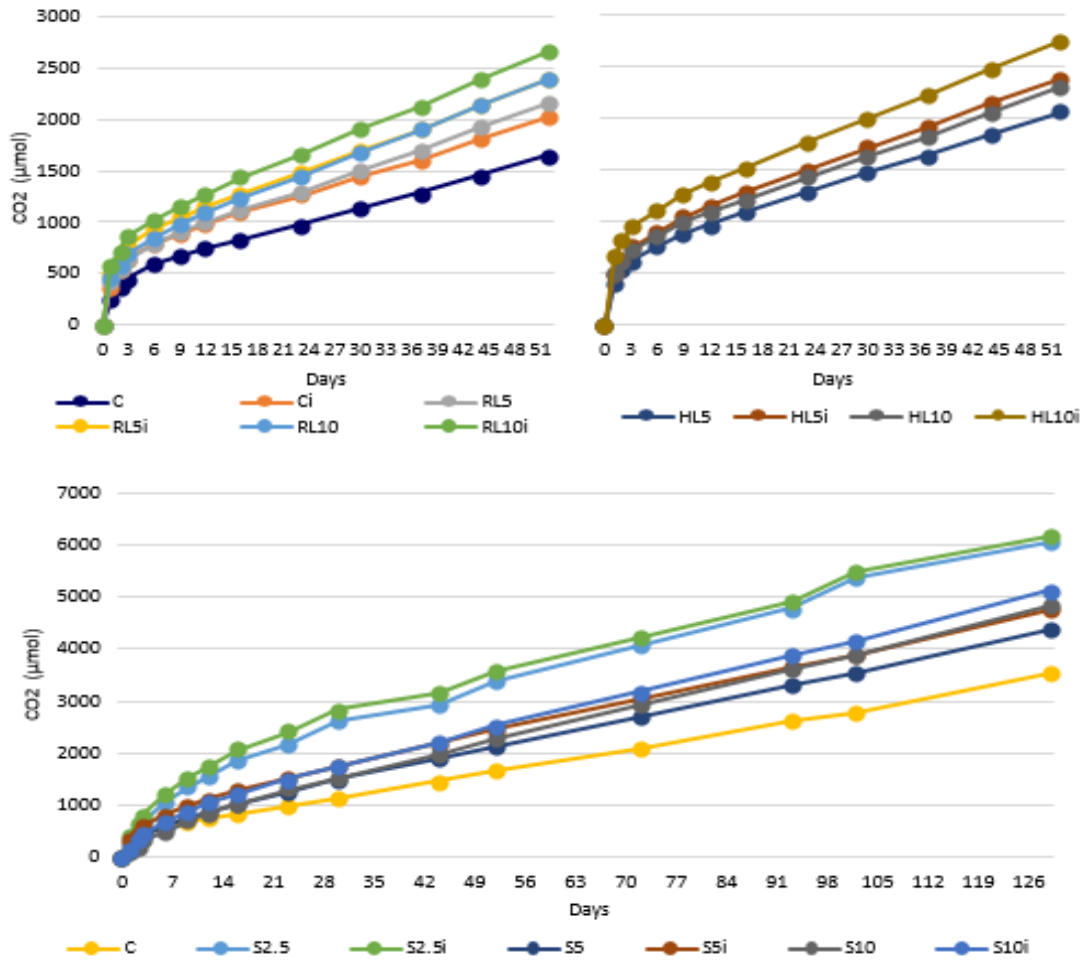


Figure 5. CO<sub>2</sub> cumulated production of soil (C), soil with inoculum (Ci), 5 and 10% raw leachate without and with inoculum addition (RL5, RL5i, RL10, RL10i), leached hydrotalcite treated under same conditions (HL5, HL5i, HL10, HL10i) and 2.5, 5 and 10% sludge without and with inoculum addition (S2.5, S2.5i, S5, S5i, S10, S10i).

To estimate the initial microbial population of each test, the counts of table 9 were taken into account. They were multiplied by the quantities introduced in each Bartha flask and divided by 50 (referring to 50g soil), the results are in table 10.

Table 9. Microbial counts of soil, inoculum, sludge (S), raw (RL) and treated (HL) leachates.

	Heterotrophic bacteria	Fungi
Soil (CFU/g dry soil)	$1.25 \cdot 10^5$	$1.00 \cdot 10^3$
Inoculum (CFU/mL)	$2.45 \cdot 10^8$	$1.75 \cdot 10^5$
S (CFU/g)	$6.80 \cdot 10^3$	<10
RL (CFU/mL)	$1.40 \cdot 10^4$	20
HL (CFU/mL)	$2.74 \cdot 10^3$	<10

Regarding the biodegradation efficiency, all the tests with raw and treated leachates, obtained good results. Figure 6 shows that in just 24 hours all leachate tests reached about 50% biodegradation. All the tests reached efficiency above 100%, this fact reinforces the thesis that the microorganisms present in the leachate were able to biodegrade organic compounds present in soil, besides those introduced by the residues. The old landfill leachate has very recalcitrant organic matter, the microorganisms that live under this condition develop mechanisms and metabolic routes capable of guaranteeing their survival under adverse conditions. When they came into contact with soil organic matter, they were more able to metabolize it than native microorganisms. This fact may indicate the possibility of introducing landfill leachate in areas contaminated by recalcitrant material in order to improve the biodegradation and bioremediation of these regions. Campos et al. [50], used soil with landfill leachate to aid in the degradation of polycaprolactone and polypropylene blend films.

Figure 6 shows that when the amount of leachate was increased, efficiency decreased. The increase in initial carbon did not promote proportional increase of biodegradation. Thus, 5% residue tests obtained better results when compared to 10% tests, although both had reached good biodegradation levels.

The biodegradation efficiency of the treated leachate (HL5, HL5i) was on average 25% better than the raw leachate (RL5, RL5i). When the concentration was increased to 10% residue, the biodegradation efficiency of the treated leachate was on average 48% better when compared to the raw in the same condition. This result was expected since the treated leachate introduced less organic matter into the system and had fewer toxic products.

According to Student's t-test [30], the improvement in the biodegradability of the treated leachate in relation to the raw was significant for all the trials ( $p < 0.0001$ ).

In the sludge tests, negative results on the biodegradation efficiency of S5, S10 and S10i were observed, in addition, the 5 and 10% sludge tests did not obtain good results, reaching the end of 129 days with maximum efficiency of 7.2% in the S5i assay. The tests with 2.5% sludge

showed an improvement in biodegradation efficiency, reaching about 30% with 102 days (Figure 6). These facts, could show that the residue presence would have caused inhibition in microbial activity, but the microbial counts (Table 10) showed that there was increase in soil microbiota with sludge addition.

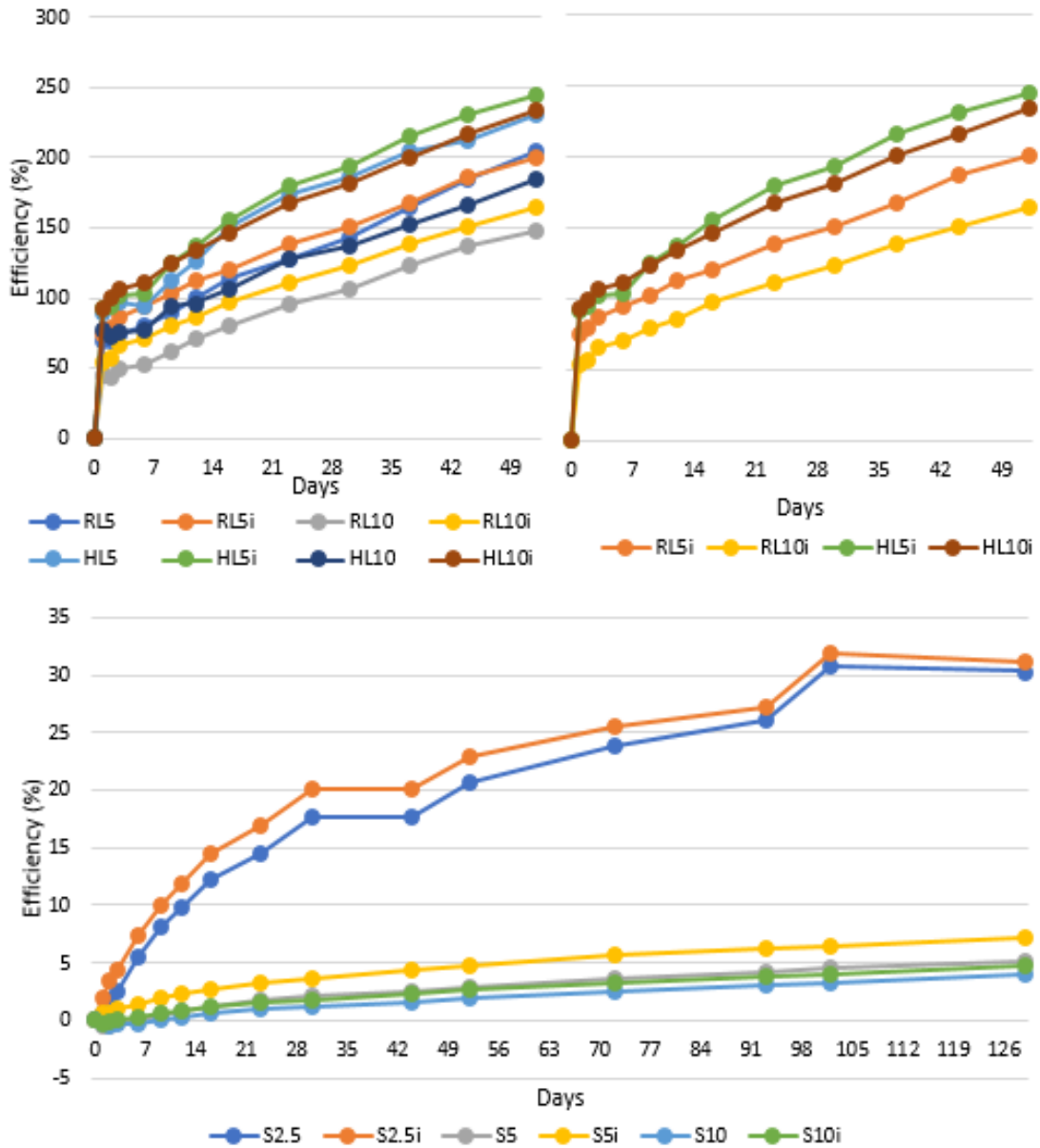


Figure 6. Efficiency of biodegradation of 5 and 10% raw leachate without and with inoculum addition (RL5, RL5i, RL10, RL10i), leached hydrotalcite treated under the same conditions (HL5, HL5i, HL10, HL10i) and 2.5, 5 and 10% sludge without and with inoculum addition (S2.5, S2.5i, S5, S5i, S10, S10i).

Table 10. Initial and final microbial counts of control (C) and with inoculum (Ci), 5 and 10% raw leachate (RL5, RL10) and with inoculum (RL5i, RL10i), 5 and 10% treated leachate (HL5, HL10) and with inoculum (HL5i, HL10i), 2.5, 5, 10% sludge of treatment (S2.5, S5, S10) and with inoculum (S2.5i, S5i, S10i).

	Heterotrophic bacteria (10 <sup>5</sup> CFU/g)		Fungi (10 <sup>3</sup> CFU/g)	
	Initial	Final	Initial	Final
C	1.25	3.30	1.00	9.70
Ci	25.75	26.00	2.75	8.00
RL5	1.25	3.30	1.00	3.75
RL5i	25.75	17.50	2.75	3.55
RL10	1.26	4.50	1.00	3.60
RL10i	25.76	13.00	2.75	3.75
HL5	1.25	3.30	1.00	3.70
HL5i	25.75	24.00	2.75	2.60
HL10	1.25	3.40	1.00	1.90
HL10i	25.75	22.00	2.75	3.80
S2.5	1.25	6.0	1.00	7.30
S2.5i	25.75	54.00	2.75	13.00
S5	1.26	4.40	1.00	4.20
S5i	25.76	30.00	2.75	4.60
S10	1.26	5.40	1.00	4.60
S10i	25.76	29.00	2.75	3.60

The sludge from the treatment is basically hydrotalcite mixed with leachate components that it was able to adsorb. Researches such as Reijers et al. [51], have shown that this adsorbent is very reactive and has great ability to bind to the CO<sub>2</sub>, so, as the biodegradation occurred, perhaps the CO<sub>2</sub> produced, has been captured again by the hydrotalcite, making it impossible to react with KOH present in the trap of Bartha flasks, thus preventing, its precise quantification.

#### 4. CONCLUSIONS

Hydrotalcite achieved good removal levels for parameters such as color, turbidity, COD, BOD<sub>5</sub>, TOC, boron, total coliforms and *E. coli*. It had less efficiency to remove ammonia and

conductivity and was unable to decrease chloride and sodium levels. The use of hydrotalcite made the leachate alkaline, making necessary to adjust the pH before its disposal.

Toxicity tests showed that treatment with hydrotalcite improved 21.63% the toxicity to *Artemia* sp, with  $EC_{50} = 23.59$ . High conductivity and salinity influenced the survival of *D. similis*, and it was not possible to identify the difference in toxicity between the raw and treated leachate for this microcrustacean.

Seed germination tests of *L. sativa* showed  $EC_{50} = 35.78$  with improvement of 42% of the treated leachate in relation to the raw.

The use of leachate in the soil caused inhibition in germination and development of *L. sativa* in relation to the control, but the inhibition was higher in the tests with raw leachate. In the vessels with raw leachate *L. sativa* developed about 12% less and in the vessels with treated leachate the development was about 5% smaller than the control. The use of 200m<sup>3</sup>/ha leachate in the soil resulted in almost total inhibition of germination, this shows that repeated fertilization with landfill leachate can saturate the soil and make it unviable for planting.

With regard to soil microorganisms, it can be concluded that initially the leachate potentiated bacterial growth and inhibited fungal growth. However, after 84 days, there was stabilization of the microbiota with count close to the control, except in the high concentration assays (RL200 and HL200) where the inhibition remained for fungi. Toxicity tests of percolated soil from the vessels showed that raw leachate in the two concentrations used induced *D. similis* toxicity.

The application of 2.5% sludge in soil was promising, stimulated the growth of *L. sativa* and increased the biomass by 42% in relation to the control, with no negative impact on the soil microbiota and not being toxic to *D. similis*. The use of 5% sludge was not favorable for *L. sativa* development.

The biodegradation test with 5% leachate showed that the inoculum introduced encouraged biodegradation, increasing the average daily efficiency of the process by 6% for the treated leachate and 9% for the raw leachate.

Although all the leachate tests had good results in relation to the biodegradation reaching 50% in only 24 hours, the experiment with *L. sativa* in pots showed that the introduction of leachate in the soil can produce inhibitions in the germination and the vegetal development, thus demonstrating its toxic potential.

The respirometry experiment did not prove to be an efficient technique to determine the biodegradation of the sludge, because the system is influenced by the hydrotalcite chemical characteristic.

#### ACKNOWLEDGMENTS:

The authors are grateful to Rio Claro City Hall for the permission to collect the landfill leachate samples.

Financial support: CAPES.

#### REFERENCES

- [1] D.L. Jones, K. L. Williamson, and A. G. Owen. Phytoremediation of landfill leachate. *Waste Manag.* 26.8 (2006), 825-837.
- [2] M.J. Tedesco, P.A. Selbach, C. Gianello and F.D.O. Camargo. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais 2* (1999), 113-136.
- [3] Agronômicas, Informações. C. Bayer and J. Mielniczuk. Dinâmica e função da matéria orgânica. In. *Culturas de cobertura isoladas e/ou consorciadas na produção de massa seca, produtividade de milho e soja, atributos químicos e matéria orgânica do solo* 34.6 (2015) 16.
- [4] C.A. Santos, L.C. Panchoni, D. Bini, B.H. Kuwano, K.B. Carmo, S.M.C.P. Silva, A.M. Martines, G. Andrade, D.S. Andrade, E.J.B.N. Cardoso, W. Zangaro and M.A. Nogueira. Land application of municipal landfill leachate: fate of ions and ammonia volatilization. *J. Environ. Qual.* 42.2 (2013) 523-531.
- [5] T. Delazare, L.P. Ferreira, N.F. Ribeiro, M.M. Souza, J.C. Campos and L. Yokoyama. Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 49.8 (2014) 923-932.
- [6] N.C. Almeida, V.J.A. Oliveira and D.F. Angelis. Comparison of the adsorptive action of hydrotalcite, *Moringa oleifera* and activated carbon in the treatment of landfill leachate. *Desalin. Water Treat.* 90 (2017) 220-230.
- [7] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi and F. Mizukami. Layered double hydroxides and their pillared derivatives—materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. *Appl. Catal. A: General*, 182.2 (1999) 237-247.
- [8] N.K.Lazaridis and D. D. Asouhidou. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Res.*, 37.12 (2003) 2875-2882.
- [9] Y. Seida and Y. Nakano. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.* 36.5 (2002) 1306-1312.
- [10] L.D. Conceição, S.B. Pergher, C.C. Moro and L.C. Oliveira. Magnetic composites based on hydrotalcites for removal of anionic contaminants in water. *Quím. Nova*, 30.5 (2007) 1077-1081.

- [11] L. Costa, C. Ladeira, and A. Colli Badino. Overproduction of clavulanic acid by extractive fermentation. *Electron. J. Biotechnol.* 18.3 (2015) 154-160.
- [12] T. Wajima. Removal of boron from geothermal water using hydrotalcite. *Toxicol. Environ. Chem.*, 92.5 (2010) 879-884.
- [13] X.Z. Li and Q.L. Zhao. Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecol. Eng.* 20.2 (2003) 171-181.
- [14] G.P. Gillman. Charged clays: an environmental solution. *Appl. Clay Sci.* 53.3 (2011) 361-365.
- [15] P. Ghosh, I.S. Thakur and A. Kaushik. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141 (2017) 259-270.
- [16] A. Ronco, M.C.D. Baez and Y.P. Granados. *Conceptos Generales*. In: G.C. Morales, *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*. IMTA: Mexico, 142p, 2004.
- [17] B.M. Wilke, F. Riepert, C. Koch and T. Kühne. Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicol Environ Saf.* 70.2 (2008) 283-293.
- [18] São Paulo (Estado). Decreto Estadual nº 8468, de 8 de setembro de 1976: aprova o regulamento da lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição do meio ambiente. São Paulo (SP): Diário Oficial do Estado de São Paulo.
- [19] CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Norma técnica L. 5.201- Bactérias Heterotróficas– Contagem em placas: método de ensaio. São Paulo, (1986) 26.
- [20] Titrations. info. Mohr method. Available at <http://www.titrations.info/precipitation-titration-argentometry-chlorides-Mohr> Access: November 2016.
- [21] USEPA. Method 7062: Antimony and Arsenic (Atomic Absorption, Borohydride Reduction), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Revision 00 (1994). Available at <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7062.pdf>
- [22] USEPA. Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Revision 3 (2007). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-6010c-sw-846-inductively-coupled-plasma-atomic-emission>
- [23] APHA SMEWW. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd revised ed., 2012.

- [24] USEPA. Method 7470A (SW-846): Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique), Revision 1 (1994). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-7470a-sw-846-mercury-liquid-wastes-manual-cold-vapor-technique>
- [25] USEPA. Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography, Revision 1.0 (1997). Available at <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-3001-revision-10-determination-inorganic-anions-drinking-water>
- [26] M.A. Hamilton, R.C. Russo and R.V. Thurston. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci Technol.* 11.7 (1977) 714-719.
- [27] ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12713:2016 Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, (2016) 21.
- [28] CETESB. Companhia Ambiental de São Paulo. Norma técnica L. 05.021- Água do Mar - Teste de toxicidade aguda com *Artemia*. São Paulo, (1987) 15.
- [29] CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Norma técnica L. 6.245 – Coleta e preparação de amostras. Procedimentos, São Paulo, (1984) 25.
- [30] J.H. Zar, *Biostatistical Analysis*, Pearson Prentice Hall. 5th ed. USA. 994p, 2010.
- [31] R. Bartha and D. Pramer. Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. *Soil Sci.* 100.1 (1965) 68-70.
- [32] A.P. Mariano, S.H.R. Crivelaro, D.F. Angelis and D.M. The use of vinasse as an amendment to ex-situ bioremediation of soil and groundwater contaminated with diesel oil. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 52.4 (2009) 1043-1055.
- [33] OECD. Guideline for the testing of chemicals. *Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*, OECD Publishing, Paris. 2002.
- [34] AGSOLVE. Como e porque medir a Condutividade Elétrica com sondas multiparâmetros. Available at <https://www.agsolve.com.br/noticias/como-e-porque-medir-a-condutividade-eletrica-ce-com-sondas-multiparametros> Access: November 2016.
- [35] SABESP. Companhia de saneamento básico de São Paulo. Qualidade de água. Available at <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=40> Access: November 2016.
- [36] C.N. Oliveira, V.P. Campos and Y.D. Pinto Medeiros. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. *Quím. Nova*, 33.5 (2010) 1059-1066.

- [37] C. Amor, E. De Torres-Sociás, J.A. Peres, M.I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, and M.S. Lucas. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 286 (2015) 261-268.
- [38] H. Hashemi, Y. Hajizadeh, M.M. Amin, B. Bina, A. Ebrahimi, A. Khodabakhshi, A. Ebrahimi, H.R. Pourzamani, Macropollutants removal from compost leachate using membrane separation process, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 7149-7154
- [39] WHO - World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: recommendations. World Health Organization (2004).
- [40] L.G. Souza. Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. 2008. 132p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, 2008.
- [41] J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh and K.M. Parida. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.*, 32.3 (2006) 252-260.
- [42] X. Tong, Z. Yang, P. Xu, Y. Li and X. Niu. Nitrate adsorption from aqueous solutions by calcined ternary Mg-Al-Fe hydrotalcite. *Water Sci. Technol.*, 75.9 (2017) 2194-2203.
- [43] B.M. Svensson, L. Mathiasson, L. Mårtensson and S. Bergström. *Artemia salina* as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. *Environ. Monit. Assess.* 102.1 (2005) 309-321.
- [44] R.F.H. Giehl and N.V. Wirén. Root nutrient foraging. *Plant Physiol.* 166.2 (2014) 509-517.
- [45] M.S. Bowman, T.S. Clune and B.G. Sutton. Sustainable management of landfill leachate by irrigation. *Water Air Soil Pollut.* 134.1 (2002) 81-96.
- [46] K. Williamson. Soil-vegetation based remediation studies of landfill leachate. Diss. University of Wales, Bangor, 2001.
- [47] A.S. Nakatani, A.M. Martines, M.A. Nogueira, D.S. Fagotti, A.G. Oliveira, D. Bini, J.P. Sousa and E.J.B.N. Cardoso. Changes in the genetic structure of bacteria and microbial activity in an agricultural soil amended with tannery sludge. *Soil Biol. Biochem.* 43.1 (2011) 106-114.
- [48] G.S.B.G. Pattinson, B.G. Sutton and P. A. McGee. Leachate from a Waste Disposal Centre reduces the initiation of arbuscular mycorrhiza, and spread of hyphae in soil. *Plant and soil* 227.1 (2000) 35-45.
- [49] H. Chen, N.V. Mothapo and W. Shi. Soil moisture and pH control relative contributions of fungi and bacteria to N<sub>2</sub>O production. *Microb. Ecol.* 69.1 (2015) 180-191.

[50] A. Campos, J.C. Marconato and S.M. Martins-Franchetti. The influence of soil and landfill leachate microorganisms in the degradation of PVC/PCL films cast from DMF. *Polímeros* 22.3 (2012): 220-227.

[51] H.T.J. Reijers, S.E. Valster-Schiermeier, P.D. Cobden and R.W. van den Brink. Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45.8 (2006) 2522-2530.

---