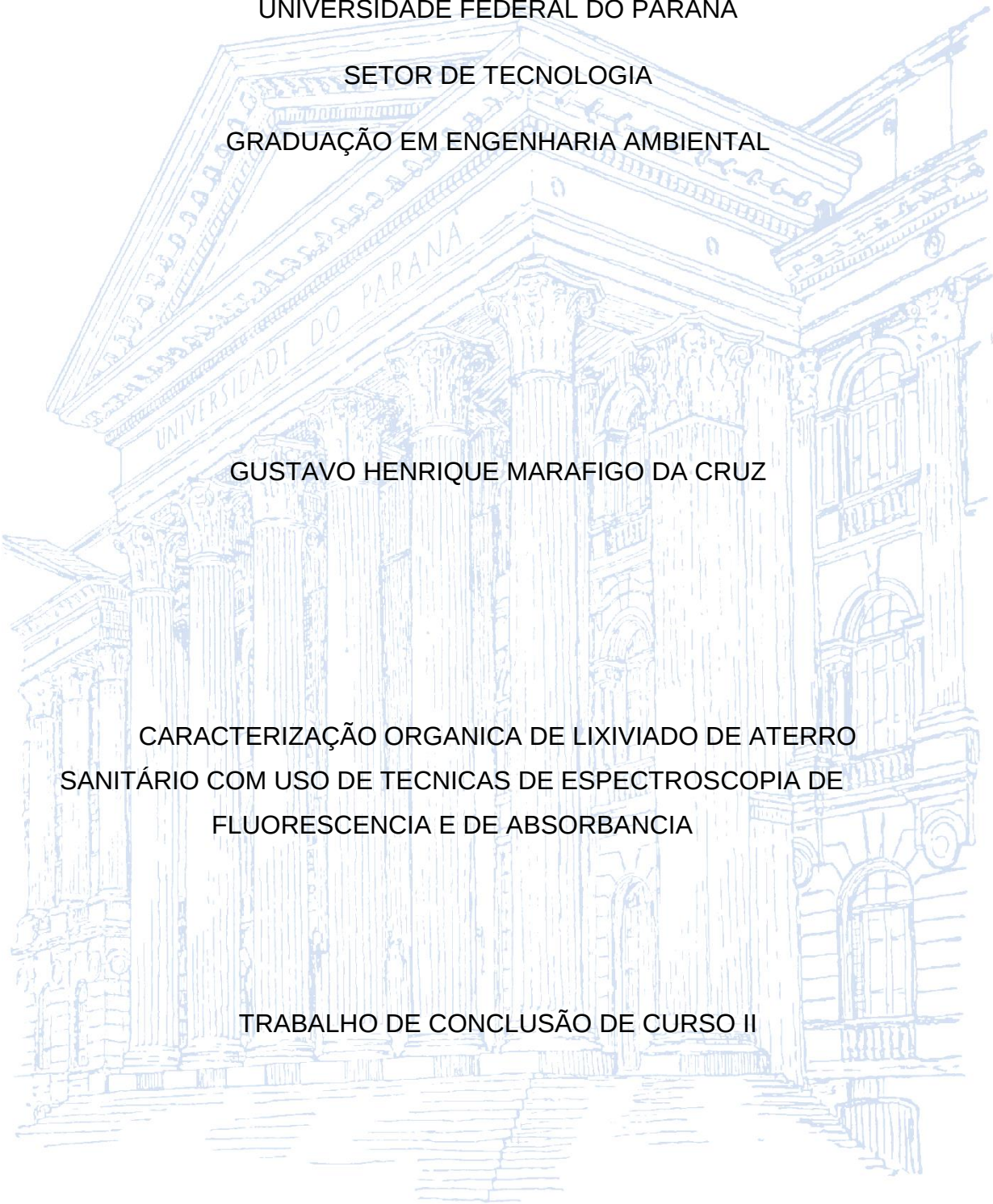




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

GUSTAVO HENRIQUE MARAFIGO DA CRUZ

CARACTERIZAÇÃO ORGANICA DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO COM USO DE TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE
FLUORESCENCIA E DE ABSORBANCIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

CURITIBA

2017

GUSTAVO HENRIQUE MARAFIGO DA CRUZ

CARACTERIZAÇÃO ORGANICA DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO COM USO DE TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE
FLUORESCENCIA E DE ABSORBANCIA

Trabalho de Conclusão de Curso 2
apresentado ao curso de Engenharia
Ambiental, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná, como
requisito à conclusão do curso de
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Heloise Garcia Knapik

CURITIBA

2017

TERMO DE APROVAÇÃO

GUSTAVO HENRIQUE MARAFIGO DA CRUZ

CARACTERIZAÇÃO ORGANICA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COM USO DE TECNICAS DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA E DE ABSORBANCIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná como requisito à obtenção do título de obtenção do grau de Engenheiro Ambiental, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dra. Heloise Garcia Knapik Orientadora – Departamento de
Hidráulica e Saneamento da UFPR

Prof. Dr Tobias Bleninger – Departamento de Engenharia Ambiental da
UFPR.

Prof. PhD Júlio César Rodrigues de Azevedo – Departamento
Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR.

Curitiba, 2017

RESUMO

Em consequência da produção de resíduos sólidos urbanos, a destinação final tornou-se uma problemática atual e para um futuro próximo. Assim, aterros sanitários vêm como opção para solucionar esse problema, entretanto, a sua utilização acaba gerando resíduos da decomposição, como o lixiviado. Devido às altas concentrações de substâncias orgânicas, inorgânicas e elementos tóxicos, faz-se necessário o seu adequado tratamento antes de ser lançado no meio ambiente. O lixiviado também apresenta variações destes compostos ao longo da vida útil do aterro, sendo, portanto, importante o uso de diferentes parâmetros para tanto caracterizar o lixiviado, como avaliar sobre os possíveis caminhos de degradação em função de sua composição. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o conteúdo orgânico de lixiviado de aterro sanitário utilizando diferentes parâmetros físico-químicos, tais como as análises convencionais de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), como análises de carbono orgânico dissolvido (COD) e espectroscopia de absorvância no ultravioleta visível e de emissão-excitação de fluorescência. O lixiviado utilizado foi coletado no Aterro da Estre e depois disposto em um tanque na ETE Padilha (Curitiba, PR). Assim, uma primeira análise foi a caracterização do lixiviado e as variações ocorridas durante os meses de armazenamento deste lixiviado. Complementarmente, também foi realizada a caracterização orgânica com o uso das mesmas técnicas em um ensaio de biodegradabilidade anaeróbia, em escala de bancada, a fim de avaliar a combinação do lixiviado com esgoto sanitário. Com os resultados, foi possível observar uma alteração das frações biodegradável ao longo do tempo de armazenamento, com diminuição das bandas de fluorescência características de material lábil, assim como alteração das relações DBO/DQO. Nos experimentos de biodegradabilidade, as técnicas aqui empregadas permitiram analisar a predominância ou não de compostos mais lábeis e refratários nas diferentes combinações de esgoto e lixiviado testadas. Os resultados de emissão-excitação de fluorescência indicaram um consumo de todas as frações orgânicas durante o período de incubação, com maior decaimento das frações lábeis (bandas T1, T2 e B). Para o ensaio com maior volume de lixiviado (15%), as concentrações de matéria orgânica apresentaram os maiores valores comparativamente com os demais ensaios. Há diferentes oportunidades de uso em pesquisas futuras da espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência e de absorvância no ultravioleta visível, com potencial aplicação de monitoramento de lixiviados, bem como no entendimento das alterações ocorridas na matéria orgânica em função de sua estabilização. Ainda, para estudos futuros, as técnicas aqui empregadas tem potencial para identificação de problemas de percolação e contaminação de águas subterrâneas na área de drenagem de aterros sanitários.

Palavras Chave: espectroscopia de fluorescência, lixiviado, biodegradabilidade

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1	EVIDÊNCIAS DE INTERESSE	13
1.2.	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	14
2.	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....	16
3.2	MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DE ATERRO SANITÁRIO.....	19
3.3	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO ..	20
3.3.1.	Demanda Bioquímica de Oxigênio.....	20
3.3.2.	Demanda Química de Oxigênio	22
3.3.3.	Série de sólidos	23
3.3.4.	Alcalinidade e pH	24
3.3.5	Carbono Orgânico Dissolvido	24
3.3.6.	Fluorescência	26
3.3.7.	Espectroscopia no ultravioleta visível	32
3.4	TESTE DE BIODEGRABILIDADE	33
3.5	ANÁLISE DA LEGISLAÇÃO	34
3.6	SÍNTESE.....	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	ÁREA DE ESTUDO	36
4.2	ENSAIOS DE LABORATÓRIO	39
4.3	EXPERIMENTO DE BIODEGRABILIDADE.....	40
4.4	ANÁLISE DE DADOS – NORMALIZAÇÃO DOS DADOS DE ESPECTROSCOPIA.....	42

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO - ANÁLISES CONVENCIONAIS...	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO – ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA.....	47
5.3 ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE	52
6.CONCLUSÃO	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros nas fases ácidas e metanogênica	18
Tabela 2- Resultados da caracterização do lixiviado do aterro sanitário municipal de Curitiba (set e out/2010)	19
Tabela 3 – Exemplo de diferentes porosidades utilizadas no processo de filtração	25
Tabela 4 - Exemplos de comprimento de onda utilizados na identificação e caracterização da matéria orgânica em matrizes aquosas em diferentes aplicações de espectroscopia de fluorescência.	30
Tabela 5 - Aplicações do UV-vis em diferentes comprimentos de onda	33
Tabela 6 - Métodos e parâmetros utilizados para caracterização do lixiviado .	40
Tabela 7 - Caracterização físico-química do lixiviado do Aterro da Estre, armazenado em tanque durante os meses de janeiro a junho de 2017	44
Tabela 8: Resultado do experimento de biodegradação nas diferentes composições de esgoto e lixiviado	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Princípio do funcionamento de medição de DBO por diferença de pressão	21
Figura 2 - Diagrama da série de sólidos	23
Figura 3 - Resumo das definições do teor de carbono	26
Figura 4 - Diagrama Jablonski que representa os processos de absorção (a) e de fluorescência. Vr - relaxamento vibracional, ic - conversão interna.	27
Figura 5 - Representação esquemática de frações da matéria orgânica com fluorescência específica	28
Figura 6 - Matriz de emissão-excitação de fluorescência da matéria orgânica dissolvida a partir de lixiviados de aterros sanitários e lixiviados concentrados.	29
Figura 7 - Identificação de picos e regiões de fluorescência emissão excitação	31
Figura 8 – Representação da absorbância em relação ao níveis de comprimento de onda.	32
Figura 9 - Descrição dos tipos de teste de biodegradabilidade anaeróbia.	34
Figura 10 - Foto aérea do aterro Estre.	36
Figura 11 - Foto aérea do aterro Estre.	37
Figura 12 - Local onde é armazenado o lixiviado na ETE Padilha	38
Figura 13 - Esquema do ensaio de bioedegrabilidade	41
Figura 14 - Fluxograma de tratamento da ete padilha sul e ponto de coleta de esgoto sanitário	41
Figura 15 - Variação da concentração de DQO e DBO para o lixiviado armazenado durante os meses de janeiro a junho de 2017.	46
Figura 16: Variação da concentração de sólidos totais (fixos e voláteis) para o lixiviado armazenado durante os meses de janeiro a junho de 2017.	46
Figura 17 - Matrizes de excitação-emissão de fluorescência das amostras do lixiviado do reservatório de janeiro a junho	49
Figura 18 - Variação das intensidades de fluorescência das bandas A, C, B, T1 e T2 e da concentração de DQO, DBO e COD durante o tempo de armazenamento do lixiviado	50
Figura 19 - Variação das intensidades de emissão de fluorescência nos comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm para a amostra inicial (Lix01 – janeiro/2017) e final (Lix20 – junho/2017)	51

Figura 20- Variação da absorbância no ultravioleta visível para a amostra coletada no primeiro dia (janeiro/2017) e no último dia de armazenamento do lixiviado (junho/2017)	51
Figura 21: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto e lodo, nas condições de início (a) e final (b) de experimento.	53
Figura 22: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 1% de lixiviado, nas condições de início (c) e final (d) de experimento.	53
Figura 23: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 5% de lixiviado, nas condições de início (e) e final (f) de experimento.	54
Figura 24: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 10% de lixiviado, nas condições de início (g) e final (h) de experimento.	54
Figura 25: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 15% de lixiviado, nas condições de início (g) e final (h) de experimento.	54
Figura 26 - Variação da intensidade das bandas refratárias no ensaio de biodegradabilidade.	56
Figura 27 - Variação da intensidade das bandas lábeis no ensaio de biodegradabilidade	56
Figura 28 - Variação da concentração do COD e DQO no ensaio de biodegradabilidade	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

BMP - *Biochemical Methane Potential*

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbônio Orgânico Total

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DHS - Departamento de Hidráulica e Saneamento

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

ETL - Estação de Tratamento de Lixiviado

LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto

MEE – Matriz de Emissão-Excitação de Fluorescência

MO – Matéria Orgânica

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

MS – Ministério da Saúde

NBR – Norma Brasileira

pH - Potencial Hidrogeniônico

SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UR – Unidade Raman

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV-Vis – Absorbância no Ultravioleta Visível

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aliado com a ascensão do consumo de produtos industrializados acarreta numa ampla produção de resíduos sólidos, tornando sua disposição final um desafio para os gestores. De acordo com Moreira (2009), pelo fato do Brasil ser um país de grande extensão territorial e por um custo não muito alto de implementação de aterros sanitários, este vem substituindo os lixões e se afirmando como tecnologia para esse modelo de gestão de resíduos sólidos. Os aterros sanitários, apesar de também promoverem impactos ao meio ambiente, tais como geração de lixiviado e de gás metano, ainda assim quando comparado aos lixões e aterros controlados, prejudicialmente é menor nos âmbitos socioeconômico e ambiental.

O lixiviado, segundo o conceito de Moreira (2009), é um líquido com odor forte, coloração escura, com altas concentrações de matéria orgânica, inorgânica e metais pesados. Em vista disso, o lixiviado é o resultado da percolação de água proveniente do ambiente, como chuva nos aterros associado ao produto da própria decomposição dos resíduos que estão dispostos no interior de células do aterro.

A obrigatoriedade do tratamento do lixiviado de acordo com as leis existentes, tais como o CONAMA 430/11 se dá devido às elevadas concentrações de componentes orgânicos, inorgânicos e tóxicos presentes neste líquido. Se dispostas de maneira inadequada, podem impactar negativamente no meio ambiente através da poluição do solo, águas subterrâneas e águas superficiais.

Desta forma, considerando a necessidade de se obter informações para o tratamento adequado e para conhecer suas características mais aprofundadas, este trabalho apresenta diferentes análises que podem ser utilizadas para a caracterização da fração orgânica do lixiviado. Exemplos que envolvem análises comumente utilizadas em monitoramento da qualidade da água e em efluentes domésticos, tais como a determinação das concentrações da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO).

Deste modo, o trabalho objetiva-se também analisar as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível.

O carbono orgânico dissolvido (COD) vem sendo aplicado no monitoramento de bacias hidrográficas na estimativa das concentrações e fluxos de COD nas vias hidrológicas, para analisar mudanças de dinâmica das bacias após substituição de áreas de floresta por pastagem (NETO, 2006), na identificação das fontes de matéria orgânica em rios e lagos (BEM *et al.*, 2013), para compreender a dinâmica da matéria orgânica em rios com alto grau de poluição (KNAPIK *et al.*, 2014) e na caracterização de efluentes domésticos (KRAMER *et al.*, 2015)

A espectroscopia de fluorescência também é aplicada na caracterização da matéria orgânica em diferentes matrizes ambientais (BEM *et al.*, 2011; KNAPIK *et al.*, 2014). A espectroscopia de fluorescência também foi utilizada para avaliar o "índice de humificação" do MOD do solo Saadi (2006), assim como tem aplicabilidade, segundo Zhang *et al.* (2013), para mostrar a abundância de compostos aromáticos e hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos de cadeia longa na caracterização e comparação de lixiviados. Complementarmente, a espectroscopia de absorbância no ultravioleta visível também pode ser utilizada na identificação de compostos orgânicos (THOMAS E THERAULAZ, 2007). Langergraber *et al.* (2004), por exemplo, utilizaram diferentes técnicas em conjunto, tais como COD e UV-vis para o monitoramento do tratamento de águas residuárias, verificando o nível de degradação da matéria orgânica através da comparação dos espectros de absorbância.

De tal modo para um melhor entendimento das análises propostas, é importante ter conhecimento sobre a matéria orgânica presente no lixiviado.

1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

A resolução CONAMA 430/2011 exige que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução.

Para cumprir a legislação requer um custo, e na maioria dos casos o maior custo de operação de um aterro sanitário urbano é o tratamento do lixiviado, para que este apresente condições adequadas para uma disposição final sem contaminar corpos hídricos ou solos, embora a resolução exija apenas parâmetros básicos sejam atendidos, tais como DBO e metais.

Apesar da existência de similaridades, dificilmente existem aterros com características exatamente iguais. Há diferenciação nos aspectos na composição dos aterros, variando o tipo de resíduo recebido, em sua localização afetada pelas características sazonais e hidrológicas, bem como na operação do sistema.

Assim sendo, em alguns casos, poderia existir economia nos gastos e maior certeza de eficiência no tratamento do chorume, se houvesse um melhor conhecimento das substâncias existentes, sobretudo, maior aprofundamento na caracterização da matéria orgânica presente. Deste modo, este trabalho de pesquisa tem seu interesse na avaliação da aplicabilidade de diferentes análises, visando melhorias na obtenção da informação na composição do líquido proveniente dos aterros e ajudando a contribuir na gestão dos resíduos sólidos.

1.2. ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Dentro da estrutura do presente documento, na introdução são apresentados a problemática envolvendo a política de disposição de resíduos sólidos, como isto afeta o cenário atual de impactos ambientais em função da geração de gás metano e do lixiviado, bem como as técnicas disponíveis para a caracterização da fração líquida.

Na sequência, são definidos os objetivos deste trabalho e como foi direcionado o foco do estudo das pesquisas envolvidas para que fique alinhado com o contexto apresentado na introdução. Logo em seguida, é apresentada a revisão bibliográfica, com detalhamento da base de conhecimento necessária e experiências de outras pesquisas, assim auxiliando para o desenvolvimento deste projeto.

No capítulo quatro são apresentados os materiais e métodos, com descrição das metodologias utilizadas na parte experimental, equipamentos e locais utilizados em função dos objetivos definidos. Na sequência, são apresentados os resultados obtidos, bem como as conclusões do trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o conteúdo orgânico de lixiviado de Aterro Sanitário utilizando diferentes parâmetros físicos e químicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar e qualificar a matéria orgânica presente comparando distintas técnicas de análise (DBO, DQO, Carbono Orgânico Dissolvido, Série de Sólidos).
- Avaliar aplicabilidade de técnicas de espectroscopia de fluorescência e de absorção na caracterização qualitativa do lixiado de aterro.
- Contribuir com resultados e pesquisas durante este trabalho para futuros estudos com lixiviado no âmbito dos métodos analíticos de caracterização.
- Avaliar as potencialidades, fragilidades e implicações dos métodos utilizados para a caracterização da matéria orgânica em lixiviado de aterro sanitário.
- Avaliar a variação do perfil de degradação dos compostos durante a estabilização do lixiviado em ensaios de biodegradabilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Segundo a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) com sua NBR 8419 de 1992, a definição de aterro sanitário é:

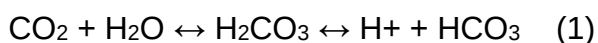
“Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se for necessário”.

Partindo desta premissa de disposição de resíduos sólidos no solo, o aterro sanitário em consequência desse armazenamento acaba gerando alguns subprodutos. Assim, de acordo com Kurscheidt (2011), há a geração de biogás e lixiviado devido à decomposição dos resíduos sólidos ali depositados, podendo estes danosos ao ambiente. Além dos aterros sanitários, existe também a disposição final de resíduos sólidos urbanos em aterros controlados e os denominados lixões. Cabe destacar, que estes dois últimos possuem um maior impacto ao meio ambiente, pois não existem impermeabilização do solo, drenagem do biogás e lixiviado, entre outros aspectos.

E no aterro sanitário requer o tratamento do lixiviado, porém é um processo complicado e caro, é o que afirma Shouliang et al (2008), pois geralmente requer várias aplicações de processo devido a variações da composição do lixiviado do aterro ao longo da idade do aterro sanitário. E o lixiviado deve ser caracterizado e composições complexas deve ser considerado (SHOULIANG *et al.*, 2008). E grande parte dos orgânicos complexos consiste em matéria orgânica dissolvida (MOD) em lixiviados de aterro e as características de MOD pode orientar a seleção do processo de tratamento (SHOULIANG *et al.*, 2008 citando FUJITA *et al.*, 1996;)

E na formação do lixiviado, este dependerá das condições físicas, químicas, biológicas e processos que ocorrem no interior do aterro sanitário. Segundo Souto (2009), o aterro sanitário passa por quatro diferentes fases.

A primeira fase é denominada fase aeróbia. Esta etapa ocorre uma vez que os resíduos sólidos depositados no aterro contém ar, permitindo que microrganismos existentes degradem a matéria orgânica de forma aeróbia, ou seja, através do consumo de oxigênio (SOUTO, 2009). Sua decomposição acaba gerando materiais degradados e ácidos orgânicos, e a produção de gás carbônico gerado é elevado, podendo chegar a uma taxa de 90% no aterro sanitário (SOUTO, 2009). E a elevada pressão parcial de gás carbônico aumenta sua dissolução na fase líquida, gerando ácido carbônico e diminuindo o valor do pH no líquido (SOUTO, 2009), conforme apresentado na reação (1).



Na segunda fase, chamada de acetogênica, a atividade dos microrganismos é acelerada, ocasionando a decomposição acidogênica e, produzindo ácido orgânico e hidrogênio. Nessa fase, há a transformação de lipídios, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos em compostos mais simples, que serão utilizados por microrganismos que realizam a decomposição acidogênica, pelo metabolismo microbológico (fermentação). Nesta etapa, o pH é igual ou inferior a 5, com elevada concentração de dióxido de carbono (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Ainda na segunda fase, a matéria orgânica dissolvida presente no percolado apresenta elevadas concentrações de DBO e DQO com valores de DBO podendo chegar até a 10 000 mg/L. Ainda são encontradas elevadas razões DBO/DQO, entre (0,4 e 0,8), indicando que grande parte dos materiais orgânicos solúveis são facilmente biodegradáveis (SOUTO, 2009). De acordo com Silva (2009), os componentes quantificados pela determinação da DBO são os ácidos graxos voláteis. Já para DQO, são os ácidos voláteis, estes que correspondem 60% a 90% da DQO do lixiviado nesta fase acetogênica. Além disso, o teor de sólidos dissolvidos totais elevado.

Na fase metanogênica (terceira fase), primeiramente ocorre uma elevação de pH na faixa de 6,8 e 8, devido ao consumo de ácido acético e do hidrogênio (DIAS, 2013). Consequentemente, ocorre uma diminuição das taxas de DBO e DQO e

redução dos compostos inorgânicos e metais pesados solúveis, (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993). Entretanto, parte da DQO é constituída por ácidos húmicos e fúlvicos sendo que estes não são degradados na velocidade necessária para contribuir para a DBO e a redução da biodegradabilidade do lixiviado nesta fase significa que o processo está andando corretamente (SOUTO, 2009). Na sequência, a fase de estabilização metanogênica, a produção de metano é elevada, ácidos carboxílicos reduzidos e o pH continua aumentar. Num segundo momento a DBO e DQO são reduzidas e matéria orgânica é caracterizada de recalcitrante, dificuldade de degradação biológica (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Já na quarta fase, conhecida como fase de maturação final, o pH tende a 7, diminui as concentrações orgânicas e inorgânicas, estabiliza a atividade biológica (SOUTO, 2009), de tal modo a conversão do material orgânico fica lenta e queda na produção de gás (KURSCHEIDT, 2011).

As características do lixiviado dependem do tempo que ele está armazenado no aterro. Por exemplo, quanto mais velho é o aterro, menor período aeróbio e maior o anaeróbio, correspondendo à fase ácida seguida da metanogênica. O lixiviado de um aterro novo, considerando sua fase ácida, têm elevados valores de poluentes orgânicos, baixo pH e elevados níveis de DBO e DQO e metais pesados. Na fase metanogênica o lixiviado é caracterizado, com aumento do pH, redução dos valores de DBO, DQO, nutrientes e metais pesados (KURSCHEIDT, 2011). Na Tabela 1 são apresentadas características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros nas fases ácida e metanogênica.

Tabela 1- Características típicas do lixiviado dos aterros brasileiros nas fases ácidas e metanogênica

Variável	Fase ácida		Fase metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade total	170	32000	125	20200
DBO (mg/L de O ₂)	1	55000	3	17200
DQO (mg/L de O ₂)	90	100000	20	35000
Nitrogênio Amoniacal Total (mg/L de N)	0,07	2000	0,03	3000
Fósforo Total (mg/L de P)	nd	260	nd	80
Cloreto (mg/L)	275	4700	20	6900
Ferro total (mg/L)	nd	1400	0,01	720

nd = abaixo do limite de detecção

Fonte: Adaptado de Silva (2009).

Estudos realizados em um aterro sanitário localizado no município de Curitiba-PR, apresentaram os resultados de caracterização típica do lixiviado gerado (Tabela 2). Este aterro, planejado para uma vida útil de dez anos, atendia toda a região metropolitana de Curitiba. Ele foi planejado para uma vida útil de dez anos, no intuito de atender os municípios de Curitiba, São José dos Pinhais e Almirante. Tamandaré (KURSCHEIDT, 2011). Características desse lixiviado são apresentados na Tabela 2 (ROCHA, 2011).

Tabela 2- Resultados da caracterização do lixiviado do aterro sanitário municipal de Curitiba (set e out/2010)

Variáveis	Valores*	Variáveis	Valores*
pH	8,3 (0,2)	Fósforo	3,2 (0,3)
DQO	9.369 (1.159)	SST	431 (72)
COD	2.300 (380)	SSV	352 (59)
Nitrogênio amoniacal	1.800 (175)	SSF	79 (12)
Alcalinidade total	860 (219)	SDT	12.552 (429)
Alcalinidade como bicarbonato	808 (184)	SDV	3.367 (234)
Alcalinidade dos ácidos voláteis	52 (17)	SDF	9.184 (451)

Notas: SST- Sólidos Suspensos Totais; SSV- Sólidos Suspensos Voláteis; SSF- Sólidos Suspensos Fixos; SDT- Sólidos Dissolvidos Totais; SDV-Sólidos Dissolvidos Voláteis; SDF- Sólidos Dissolvidos Fixos. Valores em () apresentam o desvio-padrão

* Todos os valores em mg.L⁻¹, com exceção do pH

Fonte: Adaptado de Rocha (2011)

3.2 MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DE ATERRO SANITÁRIO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é uma mistura heterogênea de substâncias humicas, ácidos hidrofílicos, proteínas, lipídios, carboidratos, ácidos carboxílicos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Não apenas desempenha influência na atividade microbiana, degradação de poluentes e transporte de metais, mas também pode ser convertido em subprodutos tóxicos durante o tratamento (SHOULIANG *et al*, 2008).

A matéria orgânica dissolvida (MOD), representa 85% da matéria orgânica total em termos de carbono orgânico em lixiviados, além de ser o componente principal de tratamento de lixiviados. Ainda assim, pode interagir com vários poluentes

inorgânicos e orgânicos devido à presença de grupos funcionais aromáticos e contendo oxigênio nos seus componentes pode desempenhar papel importante nos sistemas de aterro sanitário, pois desempenham um papel bioquímico e geoquímico.

Estudos sobre as composições da MOD em lixiviados, podem dirigir para escolha do processo de tratamento e estabelecer os riscos ambientais envolvidos. Como as composições de lixiviação variam significativamente com a idade do aterro sanitário e podem representar desafios adicionais para técnicas de tratamento de lixiviação as alterações na MOD de lixiviação durante o processo de aterro são inevitáveis (BU *et al*, 2010). Complementarmente, a análise de fluorescência providência uma rápida análise das características das frações do MOD lixiviado (HE *et al*, 2011).

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Neste tópico serão apresentados os principais ensaios para a realização da caracterização do lixiviado definida no presente trabalho.

3.3.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é uma medida indireta da quantidade de oxigênio necessária para a degradação da matéria orgânica (MO), por decomposição aeróbia. No contexto de análises laboratoriais, a DBO_{5,20} é medida mais comum sobre a padronização do ensaio referente ao quanto de oxigênio foi consumido num período de 5 dias na temperatura de incubação de 20°C (CETESB, 2009).

De acordo com CETESB (2009), no processo de transformação e assimilação de compostos orgânicos biodegradáveis, sintetizado por microrganismos heterotróficos (organismos consumidores), que não são capazes de fabricar seu próprio alimento, há o consumo de oxigênio e a liberação de energia nas ligações

químicas. Neste processo, os microrganismos utilizam desta energia e de outros nutrientes para sua manutenção (respiração e metabolismo).

Existem outras variações de medição deste método incluindo testes mais rápidos ou mais longos. Por exemplo, a DBO final, onde que o oxigênio é consumido entre um período de 60 a 90 dias de incubação, medindo oxigênio necessário para degradar toda matéria carbonácea final ou oxidar compostos de nitrogênio reduzido (APHA,1998).

Dentre as técnicas de medição, destaca-se o método manométrico, que é calculada através da diferença de pressão do consumo do oxigênio e da matéria orgânica, que pode ser exemplificada pela figura a seguir. A geração do dióxido de carbono gerada num recipiente, é originada através da decomposição das substancias orgânicas realizada por microrganismos. O CO_2 formado neste processo é então absorvido por pastilhas de hidróxido de sódio, assim as mudanças de pressão são medidas por um manômetro e transformada para o consumo de oxigênio, figura 1 (JOUANNEAU *et al.*, 2014). A concentração do oxigênio dissolvido pode ser determinada pelos métodos: iodométrico ou de Winkler; permanganato de potássio; eletrolítico; e respirométrico (KNAPIK, 2014).

6



Figura 1- Princípio do funcionamento de medição de DBO por diferença de pressão

FONTE: Adaptado por Jouanneau et al (2014)

Uma vez que a $DBO_{5,20}$ mede apenas o oxigênio consumido através do metabolismo de microrganismos, esse teste não é capaz de medir a matéria não biodegradável. Complementarmente, a análise dos resultados da DBO é subjetiva, como que a presença de substâncias inibidoras pode inibir a atividade biológica. É um teste demorado (no mínimo 5 dias de incubação) e com um elevado grau de incerteza (aceita-se uma variação de até 20% em testes entre diferentes laboratórios) (APHA, 1998; JOUANNEAU *et al.*, 2014).

3.3.2. Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é um ensaio analítico que mede indiretamente a quantidade de matéria orgânica presente em uma amostra através do uso de um de um forte oxidante químico (APHA, 1998). Como oxidante químico, normalmente utiliza-se o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (APHA, 1998). Os valores de DQO são geralmente superiores ao da DBO, uma vez que a oxidação do dicromato de potássio é maior do que ação de microrganismos (CETESB, 2009), ainda pelo fato que a DQO degrada não somente matéria orgânica biodegradável, mas também não os biodegradáveis, até mesmo oxidando compostos inorgânicos (NUVOLARI, 2011). Como na DBO mede-se apenas a parte biodegradável, quanto mais se aproximar deste valor da DQO significa que mais biodegradável será o efluente (CETESB, 2009).

O teste da Demanda Química de Oxigênio não é afetado pela nitrificação, indicando apenas a matéria orgânica carbonácea, todavia, esse teste não tem possibilidade de medir o consumo de oxigênio durante um período como a DBO (NUVOLARI, 2011).

A utilização da DQO é bastante eficiente no monitoramento e operação de sistemas de tratamento anaeróbios. Sua utilização se dá, principalmente, de forma conjunta à DBO, afim de estimar a relação $DQO/DBO_{5,20}$. Complementarmente, o ensaio da DQO pode ser utilizado na previsão das diluições das amostras na análise de DBO (método titulométrico), além de ser um ensaio com um tempo de execução mais rápido, com tempo médio de 3 horas para sua análise (CETESB, 2009).

3.3.3. Série de sólidos

São análises que permitem calcular a quantidade de sólidos presentes na amostra, de fácil execução, pois consiste em operações de filtragem, secagem, calcinação e pesagem. Quando se refere à natureza física, como tamanho das partículas são os sólidos em suspensão dissolvidos (MARKOS, 2008).

De acordo com Von Sperling (2005), os sólidos totais podem ser divididos em duas categorias, sendo sólidos voláteis representando a parte orgânica, e sólidos fixos significando a matéria inorgânica ou mineral. A quantificação das diferentes frações pode ser representada na Figura 2. Para a fração volátil, os teores de quantificação são realizados sob aquecimento a uma temperatura de $\pm 550^\circ$, na qual a parte orgânica é volatilizada, restando apenas a parte inerte não volátil, ou seja, a fração inorgânica ou mineral (APHA, 1998). Esta técnica tem importância no estudo de lixiviado, que contém grandes quantidades de sólidos totais dissolvidos, que são de difícil remoção (IWA, 2005). A relação de entre sólidos totais voláteis e sólidos totais, pode indicar a quantidade de matéria orgânica presente na amostra (FERREIRA, 2010).

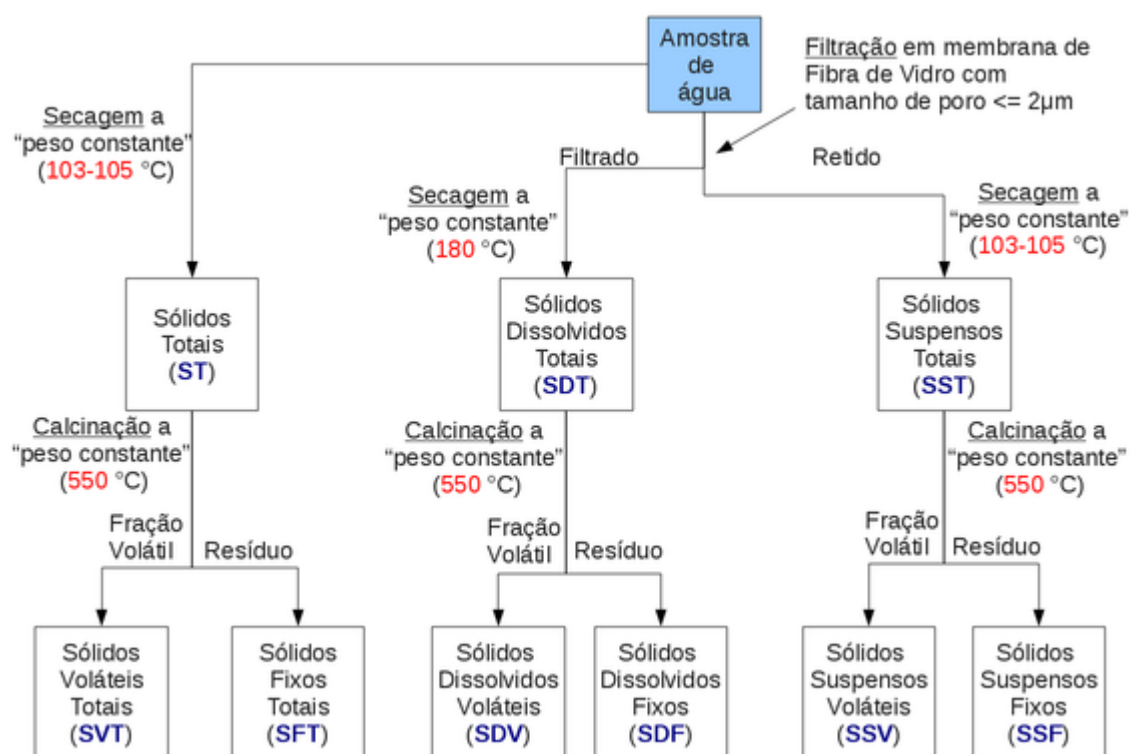


Figura 2 - Diagrama da série de sólidos

Fonte: Adaptado de Markos (2008).

3.3.4. Alcalinidade e pH

A alcalinidade é a medida de quanto um certo líquido consegue neutralizar ácidos e manter seu pH em 7 (pH neutro), resistindo às mudanças de pH. Sua determinação é medida através de titulometria, utilizando ácido sulfúrico, sendo o resultado expresso em mg/L de CaCO_3 . Para um efluente com o pH alto, mede-se quanto foi gasto de ácido sulfúrico até o ponto de viragem de pH igual a 8,3. Este ponto de pH é quando os hidróxidos e carbonatos se convertem à forma de bicarbonatos. Em seguida, adiciona-se mais ácido até que o pH baixe para 4,5, que é o ponto de passagem (NUVOLARI, 2011).

Complementarmente à determinação da alcalinidade, o pH é outro parâmetro utilizado para a caracterização química de água e/ou efluentes. Conhecido como potencial hidrogênionico, no qual diz a concentração dos íons de hidrogênio (H^+), o pH indica em qual categoria o fluído se encontra, classificando-o em ácido, neutro e básico. A escala de pH varia de zero (mais ácido, menos básico) a quatorze (menos ácido mais básico) (VON SPERLING, 2005).

3.3.5 Carbono Orgânico Dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) é considerado como o parâmetro mais relevante na quantificação da matéria orgânica (THOMAS E THERAULAZ; 2007). A variação da concentração do COD em conjunto com as características de absorbância e de emissão de fluorescência vêm sendo largamente utilizados na caracterização da matéria orgânica em amostras ambientais (KNAPIK *et al.*, 2014)

Considerando a questão da caracterização química de lixiviado de aterros sanitário, Morais (2010) relata que o conteúdo do COD pode variar durante as fases do aterro. No estudo do autor, mais de 60% do conteúdo de COD do chorume da fase metanogênica era constituído por substâncias húmicas. Nas amostras de chorume proveniente de aterro jovem, fase ácida e fase metanogênica, tem pH ácido e mais de

95% do carbono orgânico dissolvido (COD igual a 20000 mg L⁻¹) consistia de ácidos orgânicos voláteis.

Para a determinação do COD, são necessários cuidados na coleta, preservação, filtração e armazenamento das amostras (KAPLAN,1994). De acordo com a literatura, existem diferentes porosidades de filtros utilizadas no processo de filtração das amostras, sendo que o tipo de filtro depende do material e porosidade que é feito (KAPLAN, 1993). A porosidade de 0,45 µm é a mais comumente utilizada (KNAPIK *et al.*, 2014). Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos de porosidade comumente utilizados.

Tabela 3 – Exemplo de diferentes porosidades utilizadas no processo de filtração

Porosidade	Fluído utilizado	Autor
1.0 µm	Águas residuais	Nataraja et al., 2006
0.7 µm	Águas residuais e águas superficiais	Kaplan, 1994; Gergel et al.,1999; Saadi et al., 2006; Fellman et al., 2008
0.4 µm	Águas tratada e superficiais	Sugiyama et al., 2000;
0.22 µm	Matéria orgânica dissolvida, sem a interferência de bactérias	Kaplan, 1994; Mounier et al., 1998; Fellman et al.,2008; Bauer and Bianchi, 2011

A conservação da amostra é realizada em meio ácido, baixando-se o pH para valores inferiores a 2. Wallace (2003) comparou a utilização de diferentes ácidos e seu potencial de interferência nas análises. O Ácido Fosfórico (H₃PO₄), mostrou-se um ácido mais fraco, não corrosivo e seu produto de combustão não ficando em estado gasoso, portanto não pode ser medido pelo detector dos equipamentos, logo sendo recomendado. Já a utilização de Ácido Nítrico (HNO₃) forma óxidos nítricos, podendo causar eventuais corrosões no detector. O Ácido Clorídrico (HCl) ,vai formar gás corrosivo, com potencial de interferência na análise.A utilização do Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) mostrou-se eficiente, e, apesar de gerar compostos que poderiam interferir na análise, a maior parte dos equipamentos utilizados são capazes de absorver e impedir alterações no detector de CO₂.

Na Figura 3, são apresentadas as diferentes frações de carbono. O carbono total é composto por uma fração orgânica e outra inorgânica. Ambas as frações também podem ser subdivididas entre suas frações particulada e dissolvida. A determinação se dá em função da utilização de amostras filtradas ou brutas em função do objetivo da análise.

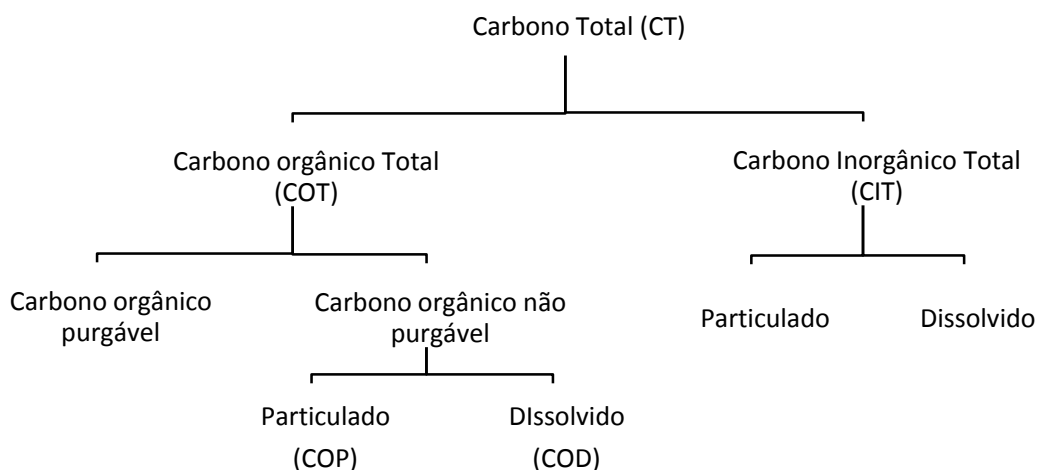


Figura 3 - Resumo das definições do teor de carbono

Fonte: Adaptado de Knapik (2014).

3.3.6. Fluorescência

A fluorescência é uma técnica de análise na qual diferentes comprimentos de onda são utilizados na identificação de diferentes substâncias presente em uma matriz aquosa. Quando um determinado comprimento de onda é absorvido pelas moléculas, as moléculas entram em um estado de excitação partindo do seu estado fundamental e chegando a outra condição de vibração (KADIMA, 2008). Uma vez neste estágio, as moléculas emitem uma luz com um comprimento de luz mais elevado e com menor energia. Assim, de acordo com o padrão de excitação/emissão, pode-se caracterizar diferentes compostos em função de suas características intrínsecas (CARSTEADT, 2012).

Quando uma molécula de um estado S_0 , absorve luz, passa para um estado de excitação S_1 ou S_2 , posteriormente, implicando num estado de transição de um estado superior até chegar numa situação de excitação maior. Na parte final quando

a molécula retorna para o estado inicial emitindo um comprimento de luz menor (Figura 4). Assim, é possível determinar a presença de diferentes compostos a partir da análise da intensidade de fluorescência, excitação e emissão de comprimentos de onda das moléculas em função dessas características (CARSTEIA, 2012).

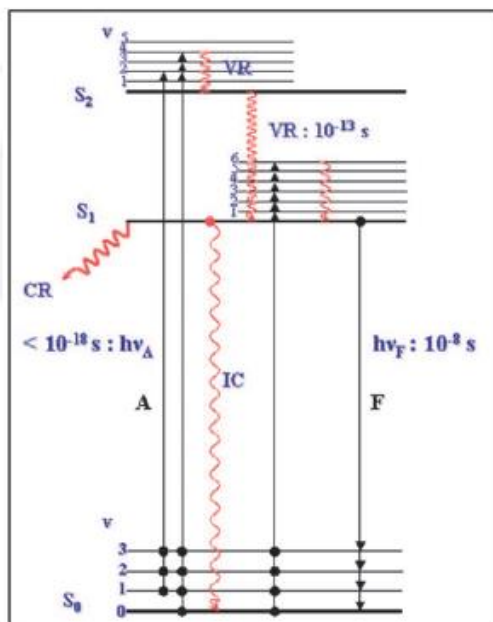


Figura 4 - Diagrama Jablonski que representa os processos de absorção (a) e de fluorescência. Vr - relaxamento vibracional, ic - conversão interna.

Fonte: Carstea (2012)

Diferentes fatores podem alterar a intensidade do nível de fluorescência, dentre eles a composição, concentração, pH, salinidade e temperatura da amostra (CARSTEIA, 2012).

Segundo Carstea (2012), a fluorescência tem seu valor alterado em função do pH da amostra. De acordo com o autor, quanto maior o pH da amostra, maiores serão os níveis de intensidade. Algumas hipóteses levantadas são as possíveis alterações orbitais das moléculas pela alteração do pH. Substâncias húmicas, por exemplo, têm estruturas mais rígidas tendo melhor rendimento fluorescente e variam de acordo com as mudanças de pH, apresentando uma estrutura linear a pH elevado Carstea (2012).

Já a salinidade altera a composição da matéria orgânica dissolvida, acarretando alteração de reações intramoleculares, resultando em um aumento da fotorreatividade e perda de fluorescência (CARSTEIA, 2012).

A temperatura também exerce influência na fluorescência. Em valores elevados, pode fazer com que os elétrons voltem ao estado fundamental diminuindo a fluorescência (CARSTEA, 2012). Baker (2005) mostrou que, diminuindo a temperatura de 45°C para 10°C, a intensidade de fluorescência da matéria orgânica dissolvida é aumentada em 48%. De acordo com o estudo de Baker (2005) o fluororo mais afetado é triptofano em comparação com a acido fúlvico.

A matéria orgânica pode ser dividida em duas partes, conforme apresentado na Figura 5. Assim sendo, através da análise da espectroscopia de fluorescência em diferentes comprimentos de onda, é possível identificar a presença destes compostos (CARSTEA, 2012). Ainda, as substâncias húmicas dividem-se em duas partes, dependendo da solubilidade e do pH (CARSTEA, 2012).

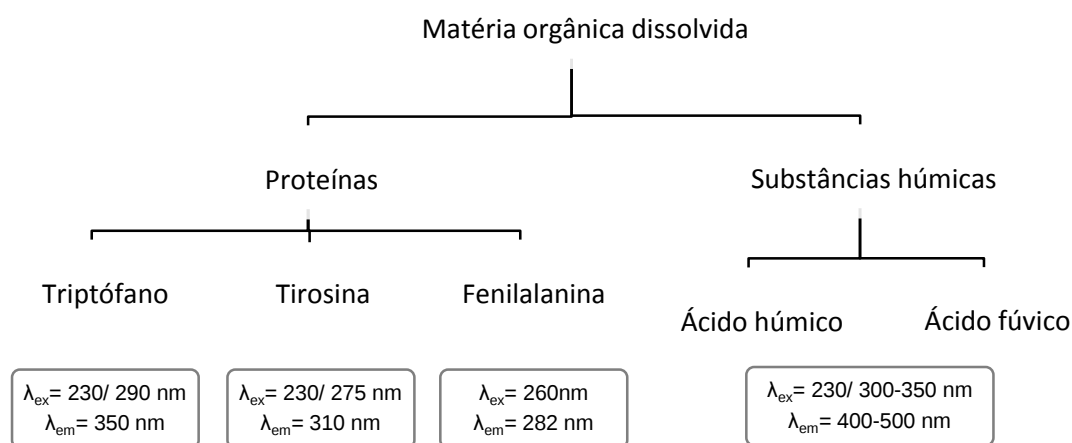


Figura 5 - Representação esquemática de frações da matéria orgânica com fluorescência específica

Fonte: Adaptado de Carstea (2012).

Zhang et al (2013) aplicou técnicas de fluorescência em estudo com dois tipos de lixiviados de aterro sanitário em três aterros diferentes. Usando fluorescência, os autores detectaram dois picos nas faixas de 320–360 nm/400–450 nm, pressupondo a presença de substâncias húmicas relacionadas com a carbonila e carboxila. Além deste pico, também foi observada a presença de sinais em outras nas faixas do espectro, de 280–300 nm/340–370 nm, indicando, segundo os autores, a presença de compostos similares ao triptofano. Ainda, picos nas faixas de 280-300 nm / 300-350 nm foi atribuído como substâncias de tirosina. Estes picos relacionados a substâncias

protéicas não foram encontradas em lixiviado concentrado, porém foi identificada uma alta intensidade em 280–300 nm/420–460 nm, designando para substâncias húmicas e nos picos 440–470 nm para substâncias fúlvica. As intensidades dos picos de fluorescência nos lixiviados concentrados foram maiores do que aqueles dos lixiviados dos aterros, indicando maior teor de ácido húmico e fúlvico (Figura 6).

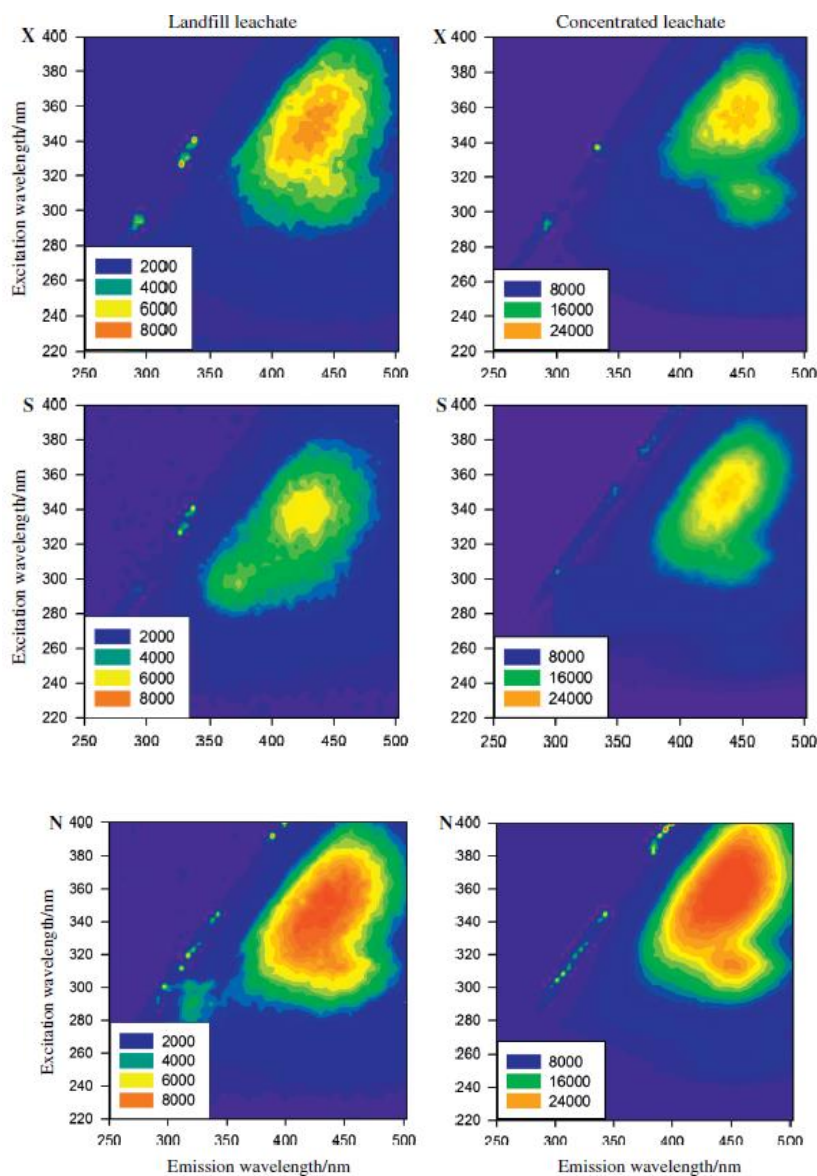


Figura 6 - Matriz de emissão-excitação de fluorescência da matéria orgânica dissolvida a partir de lixiviados de aterros sanitários e lixiviados concentrados.

Fonte: Zhang et al. (2013)

Na Tabela 4 são apresentados exemplos de comprimento de onda utilizados na identificação e caracterização da matéria orgânica em matrizes aquosas, sedimento, solos e, particularmente, em estudos de caracterização orgânica de lixiviado de aterros sanitários.

Tabela 4 - Exemplos de comprimento de onda utilizados na identificação e caracterização da matéria orgânica em matrizes aquosas em diferentes aplicações de espectroscopia de fluorescência.

Comprimento de onda (nm)	Aplicação	Referência
Fluorescência (excitação/emissão)		
220/350 nm	Identificação de compostos em efluentes domésticos (ex. Tirosina).	Baker (2002)
248/340 nm	Caracterização da matéria orgânica natural e identificação de compostos em efluentes domésticos (ex. Triptofano).	Ahmad e Reynolds (1999)
280/350 nm	Identificação de compostos em efluentes domésticos (p. ex. Triptofano) e de material biodegradável.	Pons et al. (2004), Reynolds (2002), Hudson et al. (2008)
280/440 nm	Diferenciação de matéria orgânica não biodegradável.	Reynolds (2002)
324 nm	Caracterização de matéria orgânica natural e COD.	Frimmel (1998); Westerhoff e Anning (2000)
370 nm	Caracterização de COD e substâncias húmicas em água, solo e sedimentos.	Westerhoff e Anning (2000)
210–230 nm/340–360 nm	Composições de matéria orgânica de lixiviados	Shouliang, H. et al (2007)
310-340 nm / 420-440 nm	Composições de matéria orgânica de lixiviados	Shouliang, H. et al (2007)
270-280 nm / 340-380 nm	Composições de matéria orgânica de lixiviados	Shouliang, H. et al (2007)
220-240/325-350nm	Distinguir as características da matéria orgânica dissolvida no lixiviado	Bu, L. et al (2010)
270-285/310-350nm	Distinguir as características da matéria orgânica dissolvida no lixiviado	Bu, L. et al (2010)
242/452 nm	Composições de matéria orgânica de amostras de lixiviados	He, X. S. et al (2013)
328/405 nm	Composições de matéria orgânica de amostras de lixiviados	He, X. S. et al (2013)

A identificação dos picos é representada esquematicamente pelo gráfico abaixo, no qual mostra a matriz de excitação de emissão. No qual a Região I representa as proteínas aromáticas e no ponto 1 Tirosina. Região II, proteínas aromáticas II e no ponto 2 DBO₅. Região III, são localizados ácidos fúlvicos, sendo no ponto 3, ácido hidrofóbico, ponto 4 ácido fúlvico padrão e 5 ácidos fúlvicos. Já na região IV, ponto 6 é a Tirosina e proteínas, 7 proteína contendo triptófano, ponto 8, triptófano, 9 triptófano e proteína relacionada a parte biológica. Região V, região do ácido húmico, sendo o ponto 10, ácidos húmicos, 11 ácidos fúlvicos, 12 ácido húmico marinho, 13 relação dos ácidos hidrofóbicos, 14 relação dos ácidos húmico, 15 ácidos húmicos e no ponto 16, é o ponto dos polímeros modelo de ácido húmico.

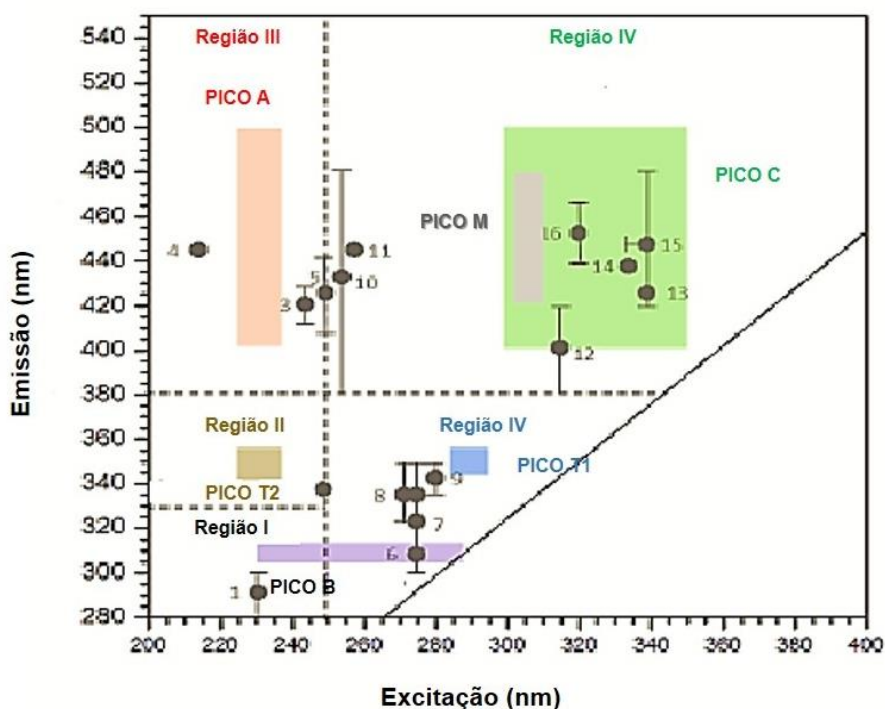


Figura 7 - Identificação de picos e regiões de fluorescência de emissão de excitação

Fonte: Adaptado de Knapik, 2014, adaptado Regiões e pontos específicos adaptados de Chen et al., 2003; identificação de picos adaptados de Coble, 1996.

3.3.7. Espectroscopia no ultravioleta visível

A espectrofotometria no ultravioleta visível é uma técnica de análise que vem sendo utilizada para a caracterização da matéria orgânica presente em matrizes aquáticas, tais como águas superficiais (KNAPIK *et al*, 2014), esgotos domésticos (NATARAJA *et al.*, 2006) e lixiviado de aterro sanitário (ZHANG *et al*, 2013). Como vantagem, é uma técnica mais rápida que a determinação analítica da DBO e DQO, e permite caracterizar diferentes compostos orgânicos devido à propriedade de absorção na região do ultravioleta visível (THOMAS E THERAULAZ, 2007), sendo útil na diferenciação de compostos presentes em uma amostra. Um exemplo dessa diferenciação do perfil de absorção em função dos compostos é apresentado na Figura 8.

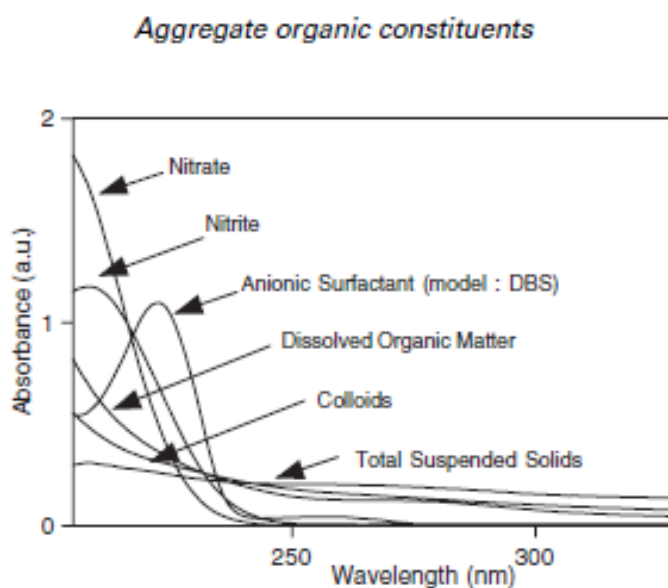


Figura 8 – Representação da absorvância em relação ao níveis de comprimento de onda.

Fonte: Thomas e Theraulaz (2007).

Estudos como o desenvolvido por Nataraja *et al.* (2006) indicam possíveis relações entre a absorvância no ultravioleta visível, fluorescência e COD para águas residuais e efluentes secundários. Assim, para uma adequada escolha do comprimento de onda, podem ser empregados diferentes comprimentos de onda

específicos de diversos compostos já identificados por diferentes autores, tais como apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Aplicações do UV-vis em diferentes comprimentos de onda

Comprimento de onda (nm)	Aplicação	Referências
280 nm,	Esgoto	Nataraja et al., (2006)
254 nm	Lixiviado	Zhang et al, (2013)
210 nm	Água	Thomas and Theraulaz (2007),
254 nm	Lixiviado	Bu et al., (2010)

Complementarmente, é importante destacar que a matéria orgânica dos lixiviados pode ser caracterizada pela determinação de vários parâmetros, dentre eles a espectrofotometria no ultravioleta visível. Thomas e Theraulaz (2007), por exemplo, utilizaram faixas de espectros para o estudo de lixiviado de diferentes aterros, caracterizando uma proporção de absorção bastante baixa entre o início e o meio do espectro (300 nm).

3.4 TESTE DE BIODEGRABILIDADE

Pela definição de biodegradabilidade, Cassini (2003), sugere que este o termo representa determinada fração de substância que é suscetível à transformações pela microbiota ambiental.

Desta forma, o ensaio de biodegradabilidade é importante para obter informações sobre a eficácia do problema do ensaio, exibindo a fração orgânica capaz de se transformar em metano. Os testes de biodegradabilidade são baseados no contexto de monitorar reações biológicas formando um ou mais produtos, como o exemplo do *Biochemical Methane Potential* (BMP), que se baseia na produção de metano (AQUINO, 2007).

Os testes em sua maioria se aparam em quantificar a quantidade de biogás gerado ou outras substâncias como ácidos graxos voláteis que se acumulam devido à degradação da matéria. Quando empregado o monitoramento do metano, sua quantificação é determinada por meio da pressão constante que é conhecido como método volumétrico, a concentração é determinada por cromatografia (AQUINO, 2007). Na Figura 9 é apresentada uma descrição dos tipos de testes de biodegradabilidade anaeróbia.

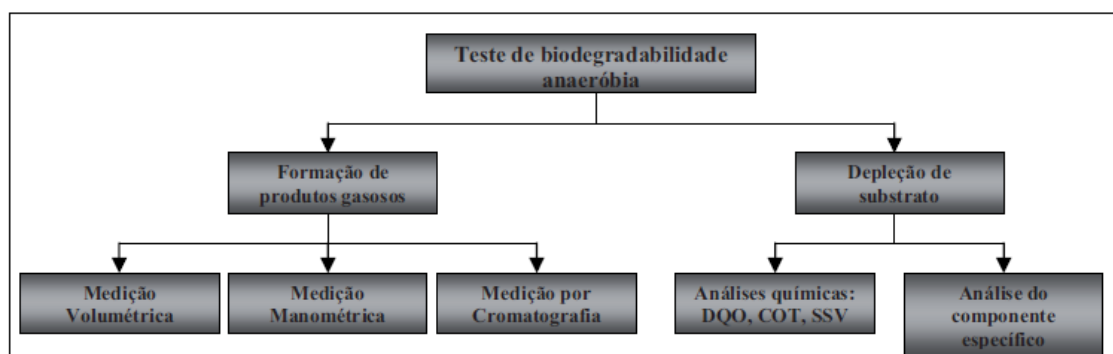


Figura 9 - Descrição dos tipos de teste de biodegradabilidade anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Aquino (2007)

3.5 ANÁLISE DA LEGISLAÇÃO

A resolução CONAMA 430 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. O artigo 1º da resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, complementando a resolução anterior (CONAMA, 2011).

O lixiviado enquadra-se nesta resolução obedecendo os padrões de lançamentos em corpos hídricos. O artigo 16 se refere a efluentes de qualquer fonte poluidora, estabelecendo padrões, tais como: pH entre 5 a 9; temperatura inferior a 40°C, materiais sedimentáveis: até 1 ml/L em teste de 1 hora em cone Imhoff,

lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, óleos minerais: até 20 mg/L; 2. Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L (CONAMA, 2011).

Sobre a questão da matéria orgânica, apenas a DBO é um parâmetro a ser atendido de acordo com a legislação vigente: remoção mínima de 60% de DBO, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração (CONAMA, 2011).

3.6 SÍNTESE

Como mostrado na revisão, os resíduos sólidos em sua maioria são destinados ao Aterro Sanitário, este que por sua vez ao receber os resíduos acaba gerando o biogás e o lixiviado. Durante a vida útil do aterro, 4 diferentes fases ocorrem em sua interior, ocasionando, portanto, subprodutos com diferentes características. O lixiviado, cujas características são muito tóxicas ao ambiente, necessita, portanto, de um completo monitoramento e tratamento.

Assim sendo, faz-se necessário conhecer sua matéria orgânica com maior aprofundamento, para que seu tratamento tenha uma maior eficiência. Desenvolveu-se a revisão dos métodos analíticos mais comum e dos métodos comumente utilizados em água em esgoto, tais como fluorescência e absorvância, sendo um desafio testar aplicabilidade destes métodos ao lixiviado.

O estado da arte do estudo trabalhou com abordagens diversas que foram apresentadas para a identificação da matéria orgânica presente. Há trabalhos que empregam uso de técnicas de espectroscopia de absorvância e fluorescência no lixiviado, como os autores Bu (2010) e He (2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O lixiviado coletado para os experimentos foi coletado no aterro sanitário localizado no município de Fazenda Rio Grande, região metropolitana de Curitiba. O aterro é gerenciado pela empresa terceirizada Estre Ambiental. O local situa-se nas seguintes coordenadas 25°39'10.9"S 49°20'50.2"W, localizada no endereço Av. Nossa Senhora Aparecida, 3188 – Santa Terezinha - Fazenda Rio Grande/PR – CEP 83829-308.

A unidade tem capacidade de recebimento de 75.000 tonelada/mês entre resíduos sólidos das classes II-A e II-B, conforme classificação da Norma NBR-10.004 da ABNT. O aterro atende a cidade de Curitiba e região metropolitana, totalizando 20 municípios. O local possui uma extensão superficial total de 267,5 Hectares dos quais 62 Hectares serão utilizados para a implantação de toda a estrutura de tratamento e disposição de resíduos sólidos, 39 Hectares são destinados para preservação ambiental, figuras 10 e 11. O volume gerado diariamente de lixiviado tem uma média atual de 500 m³, podendo chegar até 800 m³ dependendo das condições climáticas. A empresa Estre atende as normas do CONAMA 357/2005 que atualmente foi atualizada para a norma CONAMA 430/2011 (Contato pessoal, 2016).

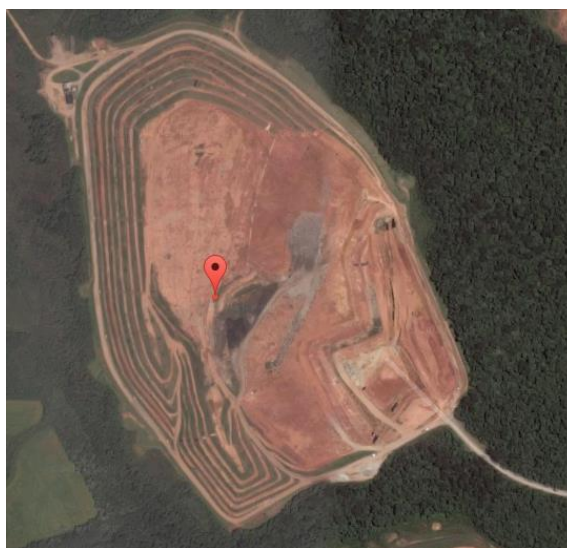


Figura 10 - Foto aérea do aterro Estre.

Fonte: Google Maps (2016)



Figura 11 - Foto aérea do aterro Estre.

Fonte: Instituto Estre Ambiental

No aterro sanitário, o lixiviado é transportado via carretas, para a estação de tratamento de lixiviados (ETL), onde o chorume passa pelas seguintes fases, de gradeamento, tratamento primário (coagulação; floculação; flotação; tanque de equilíbrio; tanque de equalização), tratamento secundário (sistema biológico com membranas; tanque de desnitrificação; nitrificação; sistemas anaeróbio e aeróbio), tratamento terciário (ultrafiltração) e desidratação (espessador; filtro prensa; dosagem de produtos químicos). Ressaltando a capacidade de tratar aproximados 500 m³/dia de lixiviado (Contato pessoal, 2016). Na figura 12, é o local de armazenamento do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário, deste local é onde são feitas as coletas para análise do material.



Figura 12 - Local onde é armazenado o lixiviado na ETE Padilha
Fonte: Ellen Baettker, 2017

Foi coletado o lixiviado do Aterro Sanitário da Estre somente uma vez, e disposto no tanque apresentado na figura 12, que fica localizado na ETE Padilha. Portanto todo o lixiviado coletado para as análises foi procedente deste recipiente, no qual tem a capacidade de armazenagem de 7500L. Foram realizadas coletas desse tanque de janeiro à junho de 2017, sendo as amostras processadas no laboratório. As amostras foram nomeadas de acordo com os meses de amostragem (por exemplo: Janeiro 2017).

4.2 ENSAIOS DE LABORATÓRIO

Para fazer a caracterização do lixiviado, as análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental (LABEAM), localizado no Departamento de Hidráulica e Saneamento (DHS), na Universidade Federal do Paraná. (UFPR). Os parâmetros analisados, métodos e as respectivas referências são apresentados na Tabela 6. Adicionalmente aos parâmetros apresentados, também foram realizadas análises de espectroscopia de emissão de fluorescência e de absorção no ultravioleta visível, a fim de auxiliar na caracterização do conteúdo orgânico do lixiviado em estudo.

A preparação das amostras para a determinação do COD foi realizada com membrana de acetato de celulose de 0.45 μm pré-lavada com água ultrapura, com preservação ácida de 0.5% de H_2SO_2 P.A. e armazenamento a 4°C, seguido do método de combustão catalítica NDIR a 680°C (TOC-VCPH, Shimadzu). Para as análises de espectroscopia de emissão de fluorescência e de absorbância no ultravioleta visível, as amostras também foram filtradas com membrana de acetato de celulose de 0.45 μm pré-lavada com água ultrapura. As leituras no ultravioleta visível foram realizadas em cubetas de quartzo multifacetadas com caminho ótico de 1 cm no espectrofotômetro UV-1601 PC (Shimadzu). As análises de fluorescência foram realizadas em espectro fluorímetro modelo Cary Eclipse (Varian Inc), utilizando cubeta de quartzo multifacetada com caminho ótico de 1 cm, com varredura de 200 a 600 nm e água ultrapura para controle analítico. Para as análises de COD de espectroscopia, as amostras foram diluídas 100 e 500 vezes, respectivamente.

Tabela 6 - Métodos e parâmetros utilizados para caracterização do lixiviado

PARÂMETRO	MÉTODO	REFERÊNCIA	FAIXA DE DETECÇÃO
DQO	Refluxo fechado, método de titulação	APHA (1998)	420 nm: 0 – 90 mgO ₂ /L 600 nm : 100 – 900 mgO ₂ /L
DBO	Respirometria (Oxítóp)	APHA (1998)	0 – 4000 mg/L
Alcalinidade	Titulometria	APHA (1998)	No intervalo de 10 – 500 mg/L, admite-se um desvio padrão de 1 mg/L de CaCO ₃
pH	Potenciométrico	APHA (1998)	0 - 13,99 pH ± 0,01
DQO Inerte	Adaptado	Germilli et al. (1991)	-
Sólidos suspensos totais	Método de secagem 103 - 105°C	APHA (1998)	< 200 mg de resíduo
Carbono Orgânico Dissolvido	Combustão à alta temperatura, método de detecção infravermelho não dispersivo (NDIR)	TOC-V _{CPH} Shimadzu Corporation, 2003	Faixa de detecção: TC: < 25000 mg/L IC: < 30000 mg/L Limite de detecção: TC: 4µg/L IC: 4g/L

4.3 EXPERIMENTO DE BIODEGRABILIDADE

O experimento de biodegradabilidade toma como base o teste de atividade metanogênica específica, que determina a capacidade do lodo anaeróbio em produzir metano, metodologia adaptada e apresentada por Aquino et al (2007). Assim, esta metodologia adaptada será utilizada para avaliar a biodegradabilidade anaeróbia e analisar o comportamento da biomassa anaeróbia.

Para os ensaios de biodegradabilidade, o esgoto bruto foi adicionado conjuntamente com o lixiviado em seis frascos de medição direta de volume de metano. O sistema é composto por um frasco digestor de 1000 ml, que recebe o inoculo de biomassa (lodo anaeróbico), esgoto sanitário bruto e lixiviado em diferentes arranjos, deixando um volume útil de 900 ml, conforme esquema apresentado na Figura13 (BAETTKER *et al*, 2016).

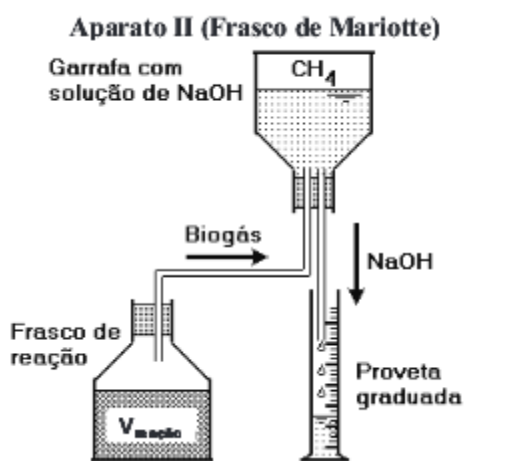


Figura 13 - Esquema do ensaio de bioedegrabilidade

Fonte: Adaptado de Aquino *et al.* (2007).

O esgoto e o lodo coletados para a realização deste experimento foi proveniente da ETE Padilha Sul. O esgoto foi coletado logo após o gradeamento e o lodo utilizado com inoculo dos reatores UASB, conforme a figura 14.

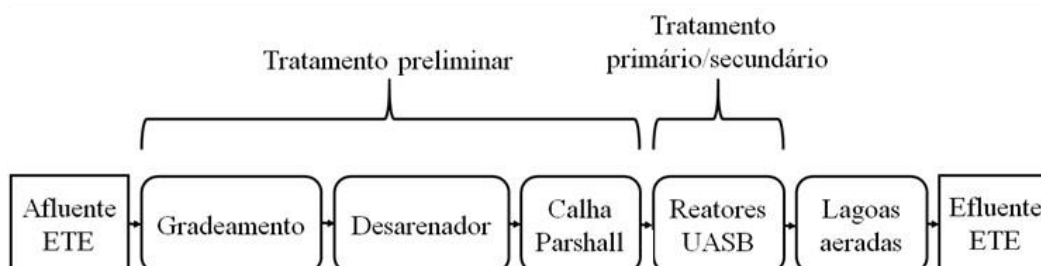


Figura 14 - Fluxograma de tratamento da ete padilha sul e ponto de coleta de esgoto sanitário

Fonte: Adaptado Baettker (2017)

4.4 ANÁLISE DE DADOS – NORMALIZAÇÃO DOS DADOS DE ESPECTROSCOPIA

A normalização das intensidades de EEMs em unidade Raman (U.R.) foi realizada de acordo com diretrizes propostas por McKnight et al. (2001) e Carstea (2012), utilizando-se como parâmetros de normalização a absortividade específica, a concentração do carbono orgânico dissolvido (COD), o caminho ótico da cubeta e as intensidades observadas para água ultrapura. A automatização da normalização foi realizada em rotinas programadas em VBA – planilhas Excel, de acordo com Knapik (2014).

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados seguem a linha de caracterização do lixiviado, tanto em função de técnicas convencionais como com o uso de técnicas de espectroscopia, bem como nas características da fração orgânica durante o processo de degradação biológica a fim de examinar o perfil dos compostos durante a estabilização do lixiviado. A parte experimental da presente pesquisa foi desenvolvida no âmbito do Projeto “Avaliação do comportamento de reator anaeróbio tipo UASB no tratamento de lixiviado de aterro sanitário combinado com esgoto sanitário”, vinculado às atividades desenvolvidas pelo grupo de pesquisa na Universidade Federal do Paraná, Departamento de Hidráulica e Saneamento.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO - ANÁLISES CONVENCIONAIS

Foi utilizado o mesmo lixiviado acondicionado na estação experimental, porém as coletas das amostras do lixiviado foram realizadas durante um período de 6 meses, conforme apresentado no item de materiais e métodos, o que permite avaliar temporalmente a sua estabilização, além de analisar suas características. Os principais resultados desta caracterização são apresentados na Tabela 7.

De acordo com os resultados, pode-se perceber uma alteração nas características do lixiviado de janeiro a junho de 2017 (período de armazenamento), provavelmente em função dos processos de decomposição, sedimentação, sobretudo remoção durante os meses de análise. De acordo com Kjeldsen et al. (2002), na fase ácida o lixiviado pode apresentar valores baixos de pH e altas concentrações de outros componentes de fácil degradação. Ainda segundo os autores, com o passar do tempo a matéria orgânica de fácil degradação vai sendo consumida, e, de acordo com Snehlata (2005), ocorre a diminuição de ácidos graxos voláteis, fazendo com que ocorra um aumento do pH no decorrer dos processos de degradação. Ainda, segundo Contrera (2008), o pH também pode aumentar em lixiviados com alta concentração de nitrogênio amoniacal devido à ação da amônia no sentido de tamponamento do lixiviado.

Tabela 7 - Caracterização físico-química do lixiviado do Aterro da Estre, armazenado em tanque durante os meses de janeiro a junho de 2017

Parâmetros	Média do mês ± Desvio Padrão					
	jan/17	fev/17	mar/17	abr/17	mai/17	jun/17
DQO (mg/L)	3955 ± 186	3742 ± 320	3128 ± 185	2911	2486 ± 140	1344 ± 102
DBO ₅ (mg/L)	1254 ± 167	1279 ± 142	893 ± 203	583	308 ± 35	225 ± 12
DBO ₅ /DQO	0,32 ± 0,05	0,34 ± 0,01	0,28 ± 0,05	0,2	0,12 ± 0,02	0,17
DQO/DBO ₅	3,21 ± 0,62	2,93 ± 0,12	3,61 ± 0,6	4,9	8,14 ± 1,39	5,97 ± 0,14
pH	7,98 ± 0,13	7,93 ± 0,04	7,95 ± 0,05	8,2	8,36 ± 0,06	8,36 ± 0,06
Sólidos Totais (mg/L)	11838 ± 1221	16961 ± 2760	12701 ± 3486	11032	11518 ± 930	12202 ± 117
Sólidos Fixos (mg/L)	9493 ± 2082	11419 ± 2507	9525 ± 2434	8652	8884 ± 310	9065 ± 156
Sólidos Voláteis (mg/L)	2344 ± 1275	5543 ± 1572	3176 ± 1301	2380	2633 ± 620	3138 ± 39
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	2670,08	-	-	-	-	-
Cádmio total (mg/L)	<0,001	-	-	-	-	-
Chumbo total (mg/L)	<0,01	-	-	-	-	-
Cobre total (mg/L)	<0,005	-	-	-	-	-
Cromo total (mg/L)	0,313	-	-	-	-	-
Ferro total (mg/L)	6,95	-	-	-	-	-
Manganês total (mg/L)	0,177	-	-	-	-	-
Níquel total (mg/L)	0,173	-	-	-	-	-
Zinco total (mg/L)	0,5	-	-	-	-	-
Fósforo (mg/L)	17500	-	-	-	-	-
Óleos e Graxas Totais (mg/L)	5	-	-	-	-	-
Fenóis Totais (mg/L)	0,65	-	-	-	-	-
Condutividade (µS cm-1)	47130	-	-	-	-	-
Cor (uT)	17500	-	-	-	-	-

Já a relação DBO_5/DQO visa proporcionar uma análise sobre a biodegradabilidade do lixiviado, mostrando a fração biodegradável dos compostos orgânicos presentes no composto. Neste contexto, diferentes autores sugerem o seu uso para diferenciar, por exemplo, lixiviado biodegradável na faixa de 0,4 a 0,6, e lixiviado pouco biodegradável com valores menores de 0,2 (FERREIRA, 2006). Para os resultados apresentados na Tabela 7, o lixiviado utilizado na presente pesquisa, armazenado no período de Janeiro à Junho de 2017, tem um comportamento mais biodegradável, mas com alteração nos últimos meses de armazenamento, cujos valores mais baixos indicam uma diminuição da fração biodegradável e, conseqüentemente, predominância de material mais refratário. Ainda, baixa relação DBO_5/DQO sugere um lixiviado com baixas concentrações de ácidos graxos voláteis e quantidades relativamente maiores de compostos húmicos e fúlvicos (KJELDSEN *et al.* 2002).

Kurscheidt (2011) indicam analisar a relação entre DQO/DBO_5 , em que valores $<2,5$ são característicos de lixiviado facilmente biodegradável, valores entre 2,5 e 5,0 são passíveis de biodegradação e valores acima de 5,0 são característicos de lixiviado biorefratário ou recalcitrante. Segundo o autor, a maior recalcitrância do lixiviado se deve a diversos fatores, dentre eles a estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos; inatividade dos microrganismos responsáveis pela degradação pela ação tóxica de compostos químicos, inativando o metabolismo dos mesmos; e interações entre compostos químicos gerando produtos não acessíveis a biodegradação. Para as amostras do lixiviado em estudo, também foi observada variação nas razões, com aumento da recalcitrância ao longo dos meses de armazenamento. Um dos motivos, pode ser que tenha ocorrido o consumo da matéria biodegradável, restando apenas matéria recalcitrante.

Na Figura 15 é possível perceber temporalmente o decaimento dos valores de DQO e DBO . Em 6 meses ambas análises decaíram consideravelmente. Neste período, é provável que tenha ocorrido degradação da matéria orgânica por ação de microrganismos. bem como a precipitação do compostos que emitem fluorescência nas bandas A e C (bandas refratárias), tanto em função da presença de metais no lixiviado, como de processos decorrentes da própria degradação da fração lábil...

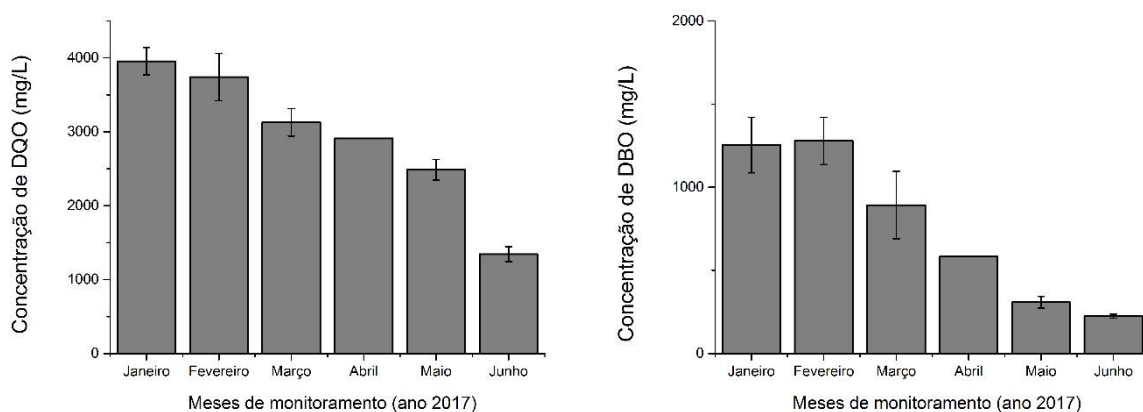


Figura 15 - Variação da concentração de DQO e DBO para o lixiviado armazenado durante os meses de janeiro a junho de 2017.

Complementarmente, a caracterização do teor de sólidos do lixiviado também permite analisar sobre as características do aterro de origem, bem como sobre a idade do mesmo e possíveis alterações em função do tempo de armazenamento. Os resultados da variação da concentração de sólidos totais, nas formas fixa e volátil, são apresentados na Figura 16.

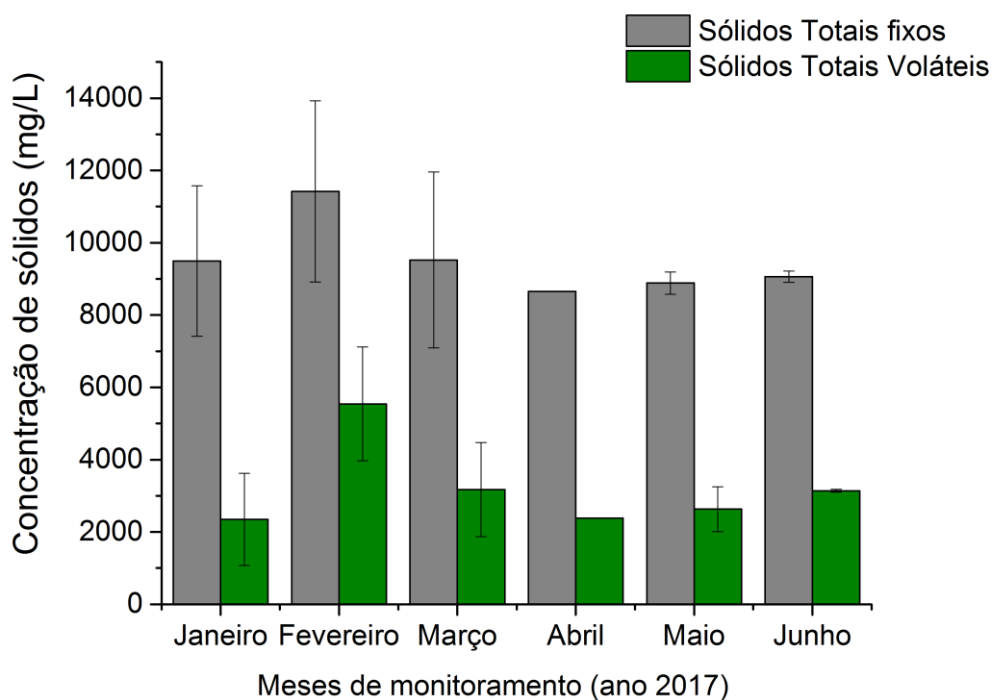


Figura 16: Variação da concentração de sólidos totais (fixos e voláteis) para o lixiviado armazenado durante os meses de janeiro a junho de 2017.

De acordo com os resultados (Figura 16 e Tabela7), pode-se observar a predominância de sólidos totais fixos em todas as amostras coletadas, 67 a 80% de STF, com um valor mínimo de 8.652 mg/L a um máximo de 11.418 ± 2.507 mg/L. Souto e Povinelli (2007), citados por Prosab (2009) indicam uma variação na composição de lixiviado para sólidos totais fixos na ordem de 630 a 20.000 mg/L, sendo a faixa mais provável na ordem de 630 a 5.000 mg/L. Já para a composição de sólidos totais voláteis, os autores indicam a faixa de 2.100 a 14.500 mg/L, sendo a faixa mais provável na ordem de 2.100 a 8.300 mg/L. Para os resultados deste trabalho, o valor mínimo de sólidos totais voláteis foi de 2.345 ± 1.275 mg/L e um máximo de 5.543 ± 1.572 mg/L. Segundo Farguhar (1989), citado por Silva (2014), normalmente aterros de 0 a 5 anos apresentam valores maiores de sólidos totais na ordem de 10.000 a 25.000 mg/L.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO – ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA

Complementarmente aos parâmetros apresentados anteriormente, também foram analisadas as concentrações de carbono orgânico dissolvido, absorbância no ultravioleta visível e o espectro de emissão-excitação de fluorescência, a fim de aprofundar no estudo do teor orgânico e características de refratibilidade do lixiviado armazenado nos meses de janeiro a junho de 2017.

Os resultados das matrizes de emissão-excitação de fluorescência são apresentados na Figura 17. Conforme pode ser observado nos resultados, é possível identificar uma região com maiores intensidades de fluorescência nas amostras de lixiviado nos comprimentos de onda de excitação entre 200 e 250 nm, e com emissão em 40 nm. Essa região é características da banda A (classificação proposta por COBLE, 1996), principalmente em função de compostos húmicos. Zhang (2013), em estudos com lixiviados, também identificou as bandas entre 240–260 nm/ 440–470 nm de excitação e emissão respectivamente, a maior predominância de substâncias fúlvicas. Conforme pode ser observado, as amostras do lixiviado contém Preponderantemente as amostras do lixiviado contém matéria orgânica refratária

(Bandas A e C), conforme coloração intensa entre os comprimentos de onda (Ex/Em: 230-500/400-500) de acordo com Baker e Curry (2004) e outros autores.

As bandas em comprimentos de onda de excitação curtos (<350 nm) e comprimentos de onda de emissão mais curtos (<380 nm) estão associados a compostos semelhantes à tirosina e triptofano (Regiões I e II) (COBRE, 1996; HE, 2011), ou seja, material com característica mais lábil (fácil decomposição). De acordo com os resultados, pode-se observar a presença de compostos que emitem fluorescência nestas regiões, com maior intensidade nas primeiras amostras coletada (Figura 17). O decaimento da intensidade de fluorescência nestas regiões são um indicativo de que está ocorrendo um processo de degradação no lixiviado armazenado, com um consumo inicial da matéria orgânica mais lábil presente.

Ainda, através dos resultados da fluorescência, nota-se que nas amostras de lixiviado houve uma dominância da matéria orgânica refratária na banda A, na região III. Os principais compostos orgânicos refratários encontrados nos lixiviados são compostos por substâncias húmicas, que incluem ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas (KJELDSEN *et al.*, 2002). Os ácidos fúlvicos são a fração solúvel em meios alcalino e ácido; ácidos húmicos fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido (pH < 2); humina fração insolúvel em qualquer condição de pH (MESSIAS, 2004 citando REZENDE, 1999)

Conforme os resultados, nota-se uma variação na intensidade das bandas características de substâncias húmicas ao longo do tempo. Essa variação, das bandas refratárias p, podem estar relacionadas a ocorrência de precipitação das substâncias que emitem nessa região, tanto em função da presença e interferência de metais no lixiviado, bem como de alterações provocadas pela degradação das substâncias lábeis.

Complementarmente, na Figura 17 são apresentados a variação da concentração de DQO, COD, DBO e das respectivas intensidades nas bandas nas amostras coletadas de janeiro a junho de 2017.

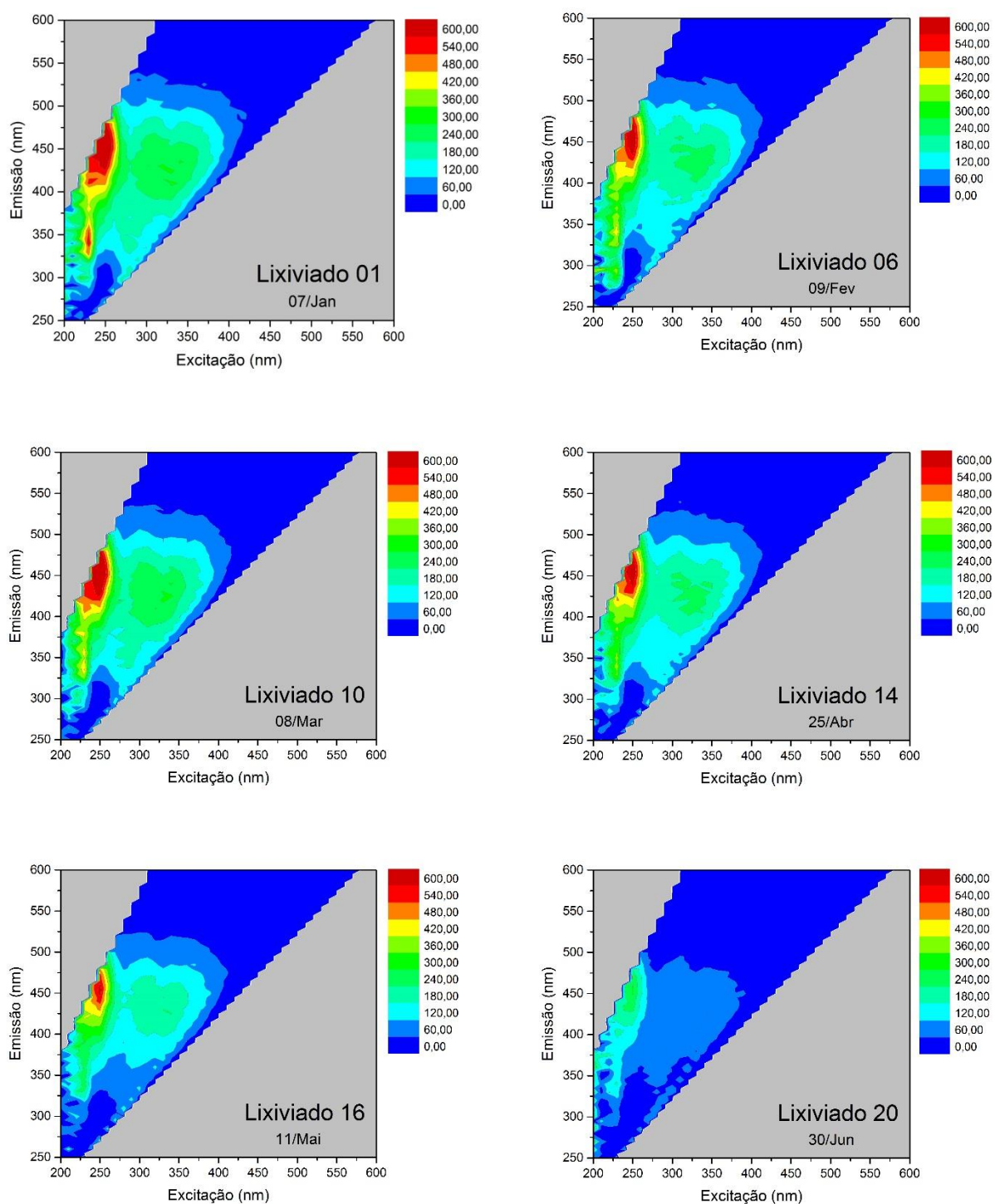


Figura 17 - Matrizes de excitação-emissão de fluorescência das amostras do lixiviado do reservatório de janeiro a junho

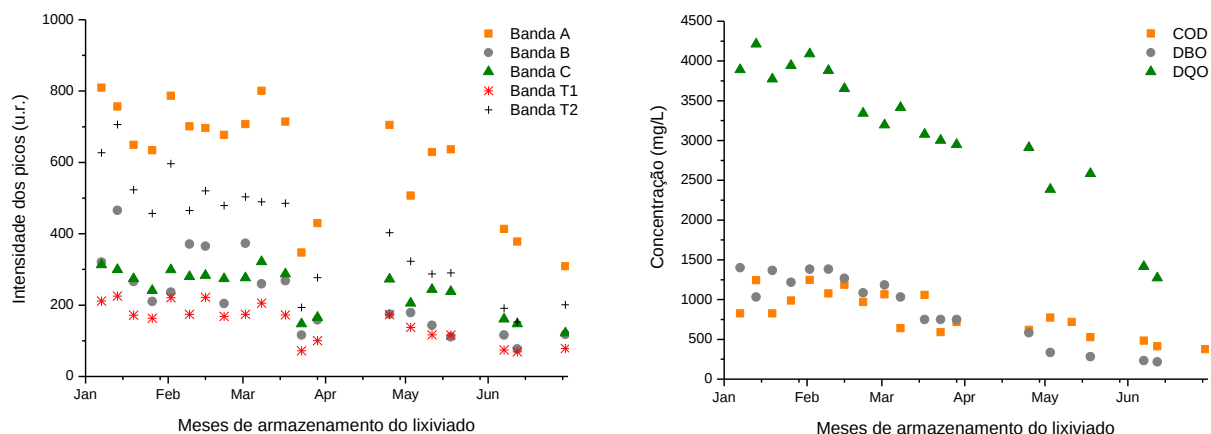


Figura 18 - Variação das intensidades de fluorescência das bandas A, C, B, T1 e T2 e da concentração de DQO, DBO e COD durante o tempo de armazenamento do lixiviado

Analisando a Figura 18, foi possível observar um decaimento das intensidades de todas as bandas de fluorescência, decaimento este que acompanha o decaimento das concentrações de DQO, DBO e COD. Esse decaimento das bandas T1, T2 e B, em conjunto com as análises ali citadas, pode indicar que está ocorrendo um processo de decomposição, das frações lábeis, bem como precipitação das frações refratárias.. s

De forma complementar, na Figura 18 são apresentadas as variações nas intensidades de emissão de fluorescência para excitação de 314 e 370 nm para a amostra inicial (Lix01 – janeiro/2017) e final (Lix20 – junho/2017). O comprimento de onda em 314, é melhor utilizado com uma correlação com o COD, caracterizando o carbono. Conforme pode ser observado, houve uma diminuição da intensidade, mas sem alteração na predominância da curvatura (abaixo de 450 nm). Autores como Westerhoff e Anning (2000) indicam que se a máxima curvatura está localizada abaixo de 450 nm, indica a predominância de material autóctone ou de característica mais lábil, tais como proteínas. Se o pico for acima de 450 nm, indica a predominância de material alóctone (oriundo de solos e carreamento de escoamento superficial), ou seja, de composição mais refratária. Os autores também utilizam um índice, chamado FR, calculado pela razão entre a intensidade no comprimento de onda de 450 e 500. Se $FR > 1.8$ – fonte lábil, se $FR < 1.5$ fonte mais refratária. Para este estudo, na amostra Lix 01 foi obtido um FR de 1,78, e na amostra Lix20 um FR de 2,01. Contudo, estes resultados não são equivalentes aos resultados das matrizes de emissão-excitação

de fluorescência, dado que no primeiro caso as amostras foram predominantemente de material refratário, com alteração durante o armazenamento.

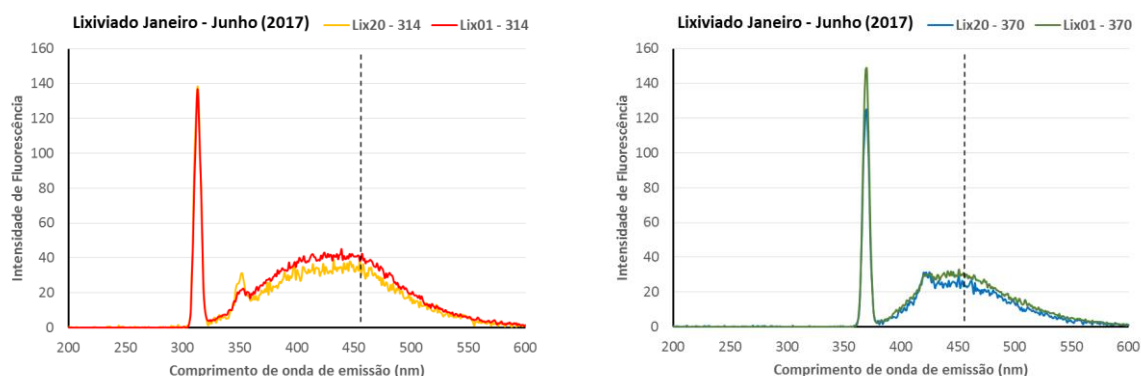


Figura 19 - Variação das intensidades de emissão de fluorescência nos comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm para a amostra inicial (Lix01 – janeiro/2017) e final (Lix20 – junho/2017)

Ainda, na Figura 19 são apresentados dois perfis de absorbância no ultravioleta visível, para a amostra inicial (Lix01 – janeiro/2017) e final (Lix20 – junho/2017). Conforme pode ser observado, houve uma redução da intensidade de absorbância, possivelmente em decorrência da transformação dos compostos nos processos de degradação durante os meses de armazenamento.

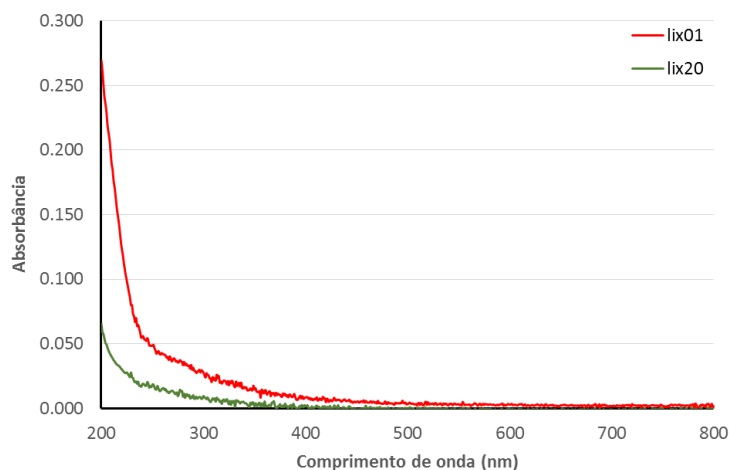


Figura 20- Variação da absorbância no ultravioleta visível para a amostra coletada no primeiro dia (janeiro/2017) e no último dia de armazenamento do lixiviado (junho/2017)

5.3 ENSAIO DE BIODERADABILIDADE

O ensaio de biodegradabilidade teve início em Janeiro de 2017, sendo a realização da primeira DQO no dia 31 de Janeiro e a DQO final no dia 21 de Fevereiro, totalizando 21 dias de experimento. Na Tabela 8 são apresentados os resultados do volume acumulado de CH₄, os valores de DQO inicial e final, bem como a porcentagem de redução de DQO para as composições de lodo (inóculo) e esgoto sanitário acrescidos de lixiviado de aterro sanitário nas proporções de 1, 5, 10 e 15 %. A DQO inicial do lixiviado utilizado no experimento foi 3942 mg/L, lixiviado coletado do recipiente em Janeiro.

Tabela 8: Resultado do experimento de biodegradação nas diferentes composições de esgoto e lixiviado

Delineamento	Volume acumulado de CH₄ (ml)	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Eficiência (%)
Inóculo + Esgoto	172	447	18	96,2
Inóculo + Esgoto (99%)+ Lixiviado (1%)	164	456	46	89,9
Inóculo + Esgoto (95%)+ Lixiviado (5%)	162	546	140	74,4
Inóculo + Esgoto (90%)+ Lixiviado (10%)	109	709	437	38,4
Inóculo + Esgoto (85%)+ Lixiviado (15%)	75	949	763	19,6

Conforme pode ser observado, adicionando-se lixiviado no esgoto doméstico, é possível identificar diferenças nas concentrações inicial e final, indicando diferentes taxas de degradação em função das composições utilizadas. O lixiviado é altamente recalcitrante, ou seja, pouco biodegradável, com altos valores de carga orgânica e nitrogenada. Assim, percebe-se que o lixiviado influencia na eficiência de remoção de DQO, seja por apresentar os maiores valores iniciais, quanto maior a proporção de lixiviado adicionada, bem como pela menor redução no decaimento da DQO para os mesmos tempos de incubação nos experimentos realizados.

Com o intuito de avançar no entendimento das alterações observadas na Tabela 8, foi realizada a determinação das características de emissão-excitação de fluorescência durante o período de incubação. Os resultados são apresentados nas Figuras 21 a 25, em que as diferentes cores representam as diferenças nas intensidades de emissão-excitação de fluorescência para as amostras coletadas no primeiro e último dias de incubação (total de 21 dias de experimento).

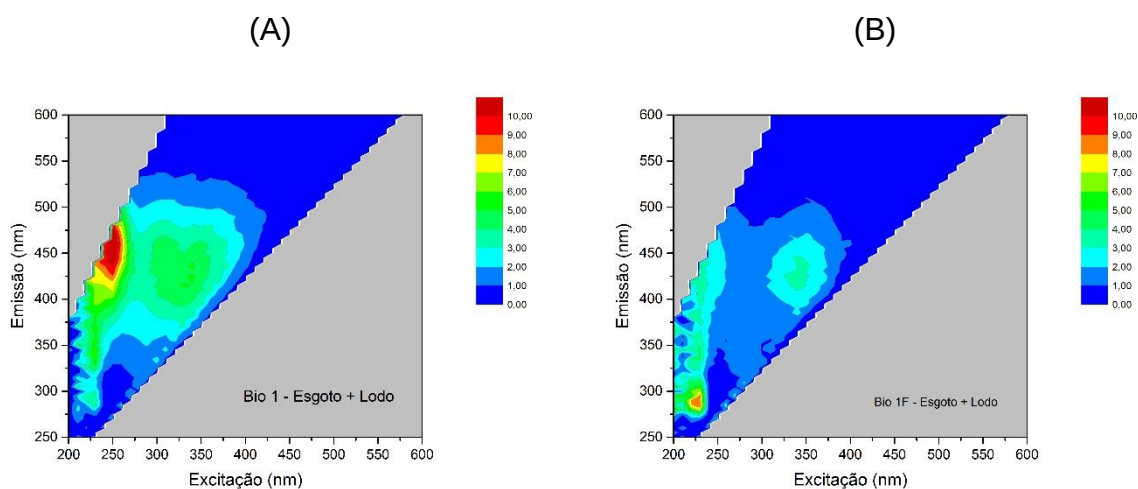


Figura 21: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto e lodo, nas condições de início (a) e final (b) de experimento.

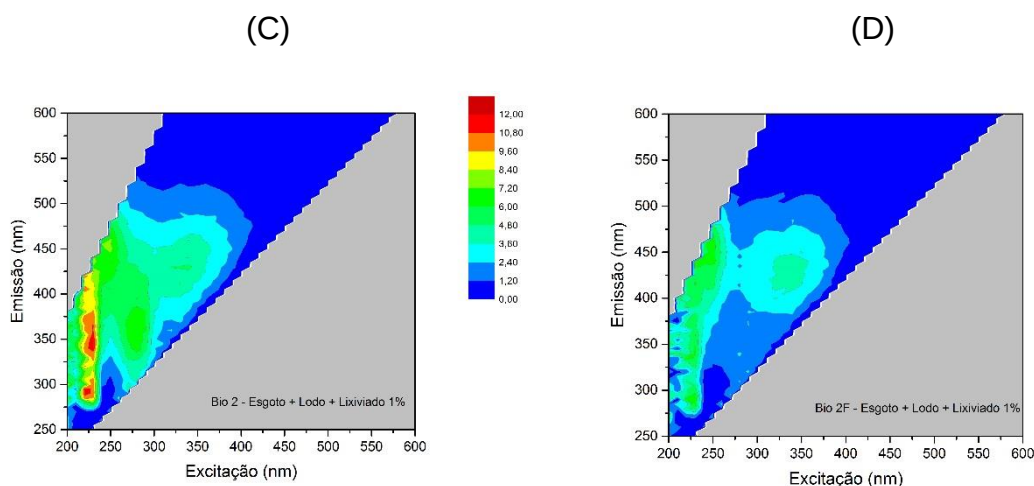


Figura 22: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 1% de lixiviado, nas condições de início (c) e final (d) de experimento.

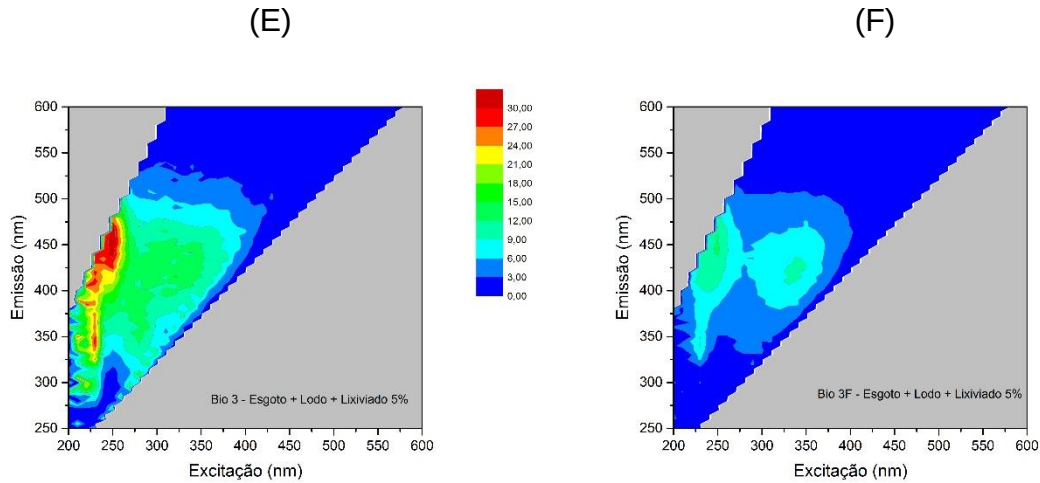


Figura 23: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 5% de lixiviado, nas condições de início (e) e final (f) de experimento.

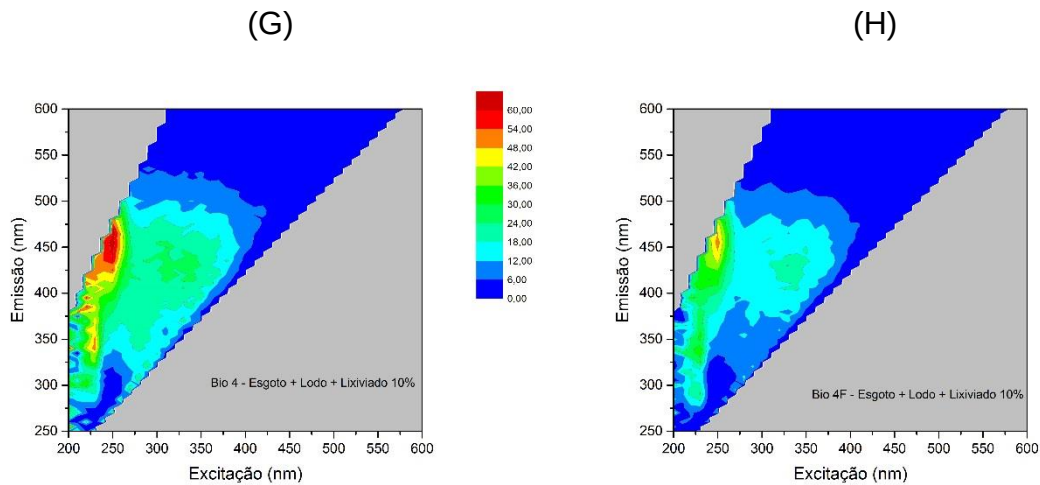


Figura 24: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 10% de lixiviado, nas condições de início (g) e final (h) de experimento.

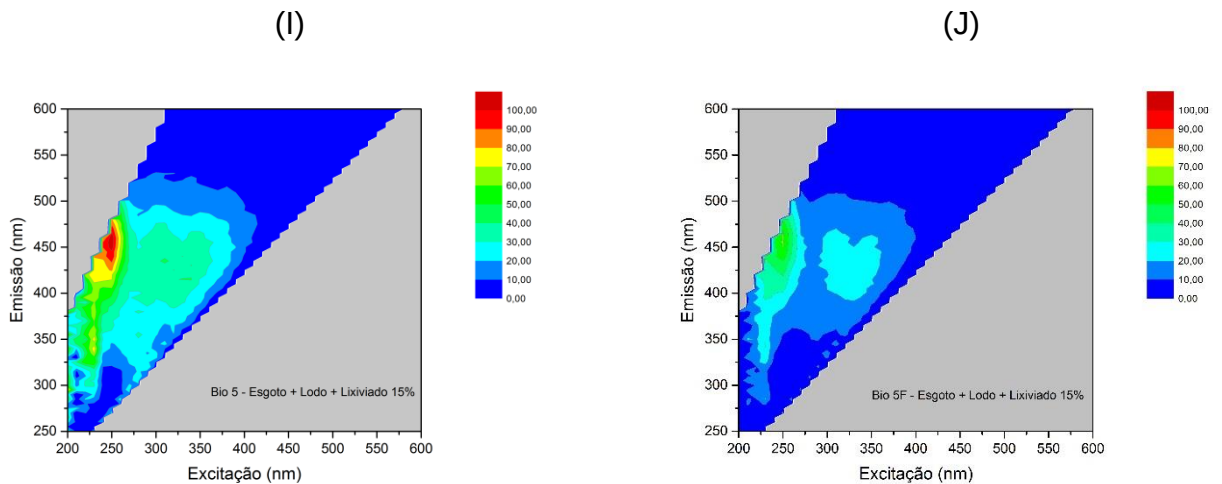


Figura 25: Variação das intensidades de emissão-excitação de fluorescência (unidades raman) para a mistura esgoto, lodo e 15% de lixiviado, nas condições de início (g) e final (h) de experimento.

Caracterizando os ensaios apenas a combinação esgoto e lodo (Figura 21), pode ser observada a predominância matéria orgânica refratária, banda A, no início do experimento (Figura 21a), com diminuição após 21 dias de incubação (Figura 21b). Entretanto, conforme pode ser observado, ao final de 21 dias, a intensidade de emissão de fluorescência na banda B (característico de tirosina) se destaca, indicando a presença de substância lábil. Para esta configuração de amostra, também foi observada uma redução de aproximadamente 96% da DQO inicial (Tabela 8), corroborando, portanto, para a redução observada na matriz de emissão-excitação de fluorescência nas bandas características de material refratário. Ainda, diferentes processos podem estar influenciando na amostra, como oxidação e abertura das moléculas complexas em moléculas mais simples, bem como a transformação de substâncias que emitem fluorescência nos menores comprimentos de onda.

Já na segunda amostra analisada, com uma combinação de esgoto, lodo e 1% de lixiviado na amostra, sobressaiu-se a matéria orgânica lábil, nos picos B, T2 e até o pico T1. Quando se observa a Figura 22, é possível identificar uma diferença de intensidade nas bandas. Na amostra coletada ao final do experimento (Figura 22d), foi observado um decaimento de 40% nas intensidades das bandas B, 65% na banda T1 e 48% na banda referente à T2, indicando, portanto, um consumo da matéria lábil e um bom decaimento na concentração DQO inicial e final (Tabela 8).

Nos experimentos com 5% e 10% de lixiviado (Figuras 23 e 24, respectivamente), assemelham-se no destaque do PICO A e T2, região refratária e lábil, respectivamente. Na região de difícil degradação a diminuição pode ser por diferentes fatores como sólidos e mascaramento da emissão por interferência de outras moléculas. Ressaltando que há uma diferença de concentrações entre os dois experimentos. Porém, quando analisamos as amostras finais, notamos diferenças. Na amostra final com 5% de lixiviado, houve um grande consumo em todos os picos, diminuindo consideravelmente as intensidades.

Ainda o experimento com 10% de lixiviado (Figura 24), a matéria recalcitrante ainda permaneceu, diminuindo apenas 20% da sua intensidade. Já na DQO, houve um decaimento de 38,4%. Todavia, a DQO segundo Nuvolari (2011), a DQO degrada

não somente matéria orgânica biodegradável, mas também não os biodegradáveis, até mesmo oxidando compostos inorgânicos.

E no ensaio com 15% de lixiviado (Figura 25), como esperado as concentrações de matéria orgânica apresentaram maiores valores. Com destaque aos picos A e T2, contendo substâncias fúlvicas e proteínas do tipo triptofano. Substâncias encontradas, quando trabalhou-se anteriormente somente com lixiviado.

Ainda através do ensaio de fluorescência, conseguimos extrair os dados de intensidade das bandas, apresentados nas Figuras 26 e 27, com os respectivos percentuais de redução em cada caso. Complementarmente, na Figura 28, é apresentada a redução das concentrações de COD e DQO nas amostras iniciais e finais do período de incubação.

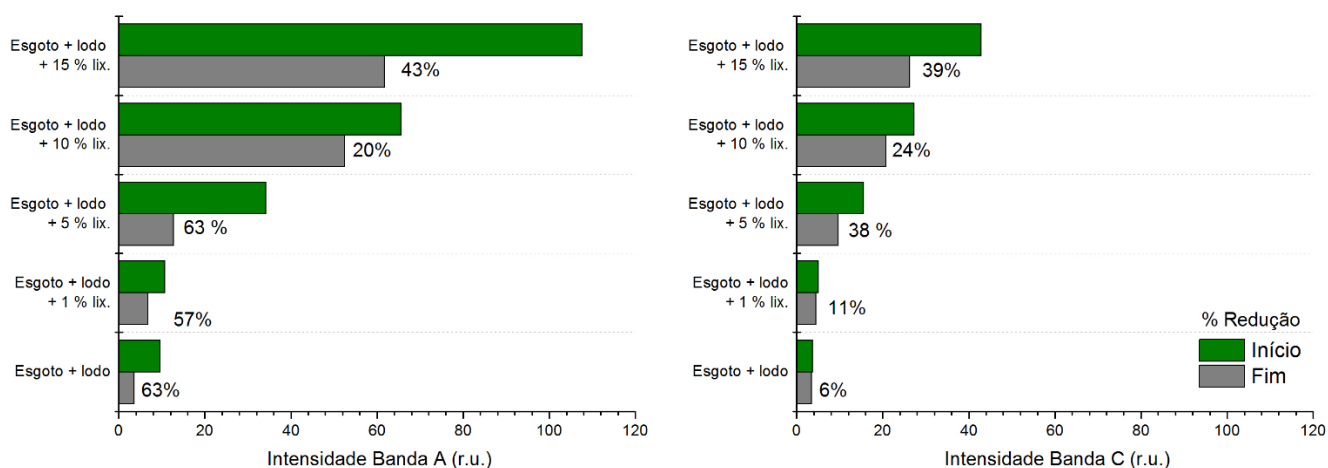


Figura 26 - Variação da intensidade das bandas refratárias no ensaio de biodegradabilidade.

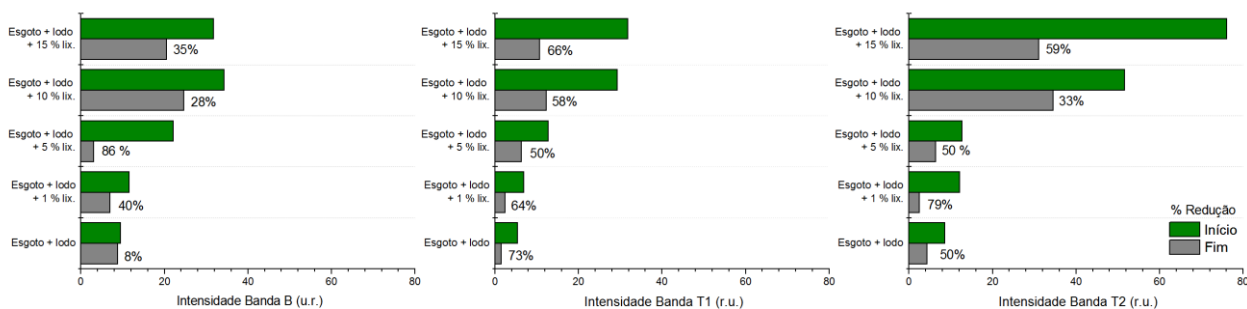


Figura 27 - Variação da intensidade das bandas lábeis no ensaio de biodegradabilidade

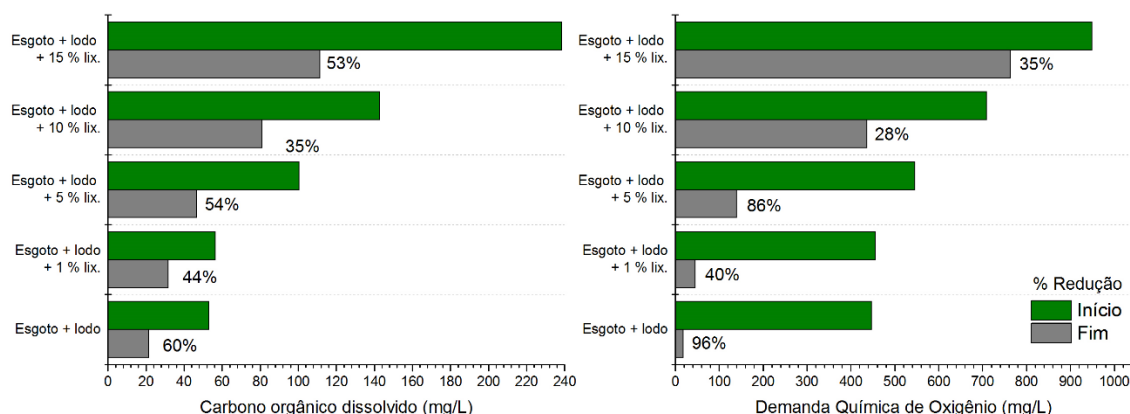


Figura 28 - Variação da concentração do COD e DQO no ensaio de biodegradabilidade

Com base nos resultados apresentados na figura (26), é possível identificar que quanto mais lixiviado na amostra, mais matéria orgânica refratária existe. Na banda A houve maiores percentuais de redução nos ensaios com menores taxas de lixiviado. Mas pode-se destacar o experimento com 15% de lixiviado, apesar de ser a maior quantidade de lixiviados, respectivamente com maior carga orgânica houve uma redução de 43%. Já para a banda C, sendo em sua maioria ácidos húmicos e fúlvicos, a maior decréscimo foi contendo 15% de lixiviado.

Logo comparando as bandas com matéria orgânica lábil, figura (26), em sua maioria quanto mais lixiviado mais matéria orgânica confirmando Moreira (2009), que no diz que o líquido proveniente dos aterros tem altas concentrações de matéria orgânica. Para a Banda B destaque para o consumo da matéria lábil que 5% de lixiviado, diminuindo 86% de sua concentração e na amostra sem lixiviado, percebe-se que a menor quantidade e consumo da matéria orgânica tipo Tirosina, isso nos diz que maior parte foi proveniente do lixiviado, em conjunto com microrganismos que consumiram esse tipo de MO. Para a banda T1 e T2 seguiu praticamente o mesmo padrão. Porém, evidencia-se maiores concentrações para a banda T2, visto que são proteínas aromáticas, onde que é a maior quantidade de matéria orgânica lábil. E em conjunto com a fluorescência, existem as análises complementares, sendo COD e DQO. Com estas análises conseguimos mensurar a matéria orgânica. Mais uma vez, quanto mais lixiviado maiores valores obtidos. O experimentos com 5% de lixiviado em seu volume, obteve-se consideráveis reduções.

6.CONCLUSÃO

A caracterização do lixiviado em relação a DBO_5 / DQO mostrou variabilidade entre os meses de janeiro à abril, com predominância de matéria orgânica biodegradável, enquanto no período de maio à junho o lixiviado apresentou menor biodegradabilidade.

A utilização da espectroscopia de emissão excitação de fluorescência se mostrou eficiente na caracterização da matéria orgânica presente no lixiviado. A análise das bandas da matriz de emissão-excitação de fluorescência indicou a predominância de matéria orgânica refratária. Ainda, a análise das respectivas matrizes possibilitou avaliar a degradação e alteração da matéria orgânica lábil em função do tempo de armazenamento do lixiviado, entretanto a matéria refratária na sua emissão pode ter sido mascarada. Sendo, portanto, uma técnica com interessante aplicação para a avaliação da variabilidade da composição e do estágio de degradação do lixiviado, mas que ainda demanda estudos para verificar possíveis interferências e detalhamento dos processos de degradação que estão ocorrendo.

Desta forma, é importante destacar que a variação das substâncias refratárias, analisadas através das técnicas de fluorescência e de absorvância, em conjunto com a concentração de carbono orgânico dissolvido e DQO, confirma a alteração da composição do lixiviado.

Complementarmente, através do ensaio de biodegradabilidade, variando porcentagens de lixiviado no esgoto, foi possível identificar a variação da matéria orgânica através da DQO e das bandas de emissão-excitação de fluorescência. No experimento com 100% de esgoto, foi observada a maior produção de metano quando comparado com as diferentes frações de lixiviado adicionadas. Uma possível explicação é a de que as misturas de lixiviado no esgoto sanitário ocasionaram uma possível inibição dos microrganismos metanogênicos, diminuindo, portanto, a produção do gás. A amostra com 5% de lixiviado mostrou-se com melhor desempenho em termos de redução. Isso requer mais estudos para saber o real motivo desse desempenho. Supõe-se que alguma substância em até 5% de lixiviado não interfira posteriormente nos resultados, ou seja, acima desse percentual o lixiviado pode ser tóxico aos processos de degradação.

Por fim, para a aplicação das técnicas aqui discutidas no ambiente de planejamento e tomada de decisão quanto à caracterização e monitoramento de lixiviado de aterro sanitário, é importante o controle e cuidado o tratamento da amostra e dos dados, a fim de garantir uma correta diluição, filtração e armazenamento. Apesar de serem técnicas qualitativas, seu processamento é rápido, o que confirma as diferentes oportunidades de uso em pesquisas futuras da espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência e de absorbância no ultravioleta visível, com potencial aplicação de monitoramento de lixiviados, bem como na identificação de problemas de percolação e contaminação de águas subterrâneas na área de drenagem de aterros sanitários.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. (1995) **Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents**. *Water Research*, v. 29, n. 06 p. 1599-1602.

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. (1999) **Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control**. *Water research* 33 (9), 2069-2074.

ANGELO, J.G. Contato Pessoal. Curitiba, Estre Curitiba 2016.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: APHA. 1998.

AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A., FORESTI, E, SANTOS, M. D. L. F. D., & MONTEGGIA, L. O. (2007). **Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios**. Eng. sanit. Ambiente

AQUINO, S. F.; LANGE, C.L.; FERREIRA, C. F. A.; AMARAL, M. C. S. **Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários**. 2007. Artigo técnico (Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Minas Gerais.

BAETTKER, E.C., RIETOW, J.C. ARSEGO, M.M, CRUZ, G.M, AISSE.M.M, **Evaluate of the inert cod and anaerobic biodegradability of landfill leachate**. AIDIS XXXV, Cartagena – Colombia, 2016. Trabalho submetido

BAETTKER, E.C **Avaliação do comportamento de reator anaeróbio tipo UASB no tratamento de lixiviado de aterro sanitário combinado com esgoto sanitário** Qualificação II apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2017.

BAKER, A. (2002). **Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter**. *Hydrological Processes*, v16, p. 3203-3213.

BAKER, A. (2005). **Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter**. *Water Research*, v39 (18), p. 4405-4412.

BAUER, J. E...; BIANCHI, T. S. (2011) **Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation**. In: Wolanski, E.; McLusky, D. E. (eds). *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, v. 5, pp.7-67.

BEM.C.C. et al. **Características da Matéria Orgânica — Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas** - RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos- Curitiba, v 18 n.1 –Jan/Mar 2013,135-147.

BLOG ÁGUA – **UM OLHAR INTEGRADO** Markos, 2008. Não Paginado. Disponível em: < http://www.c2o.pro.br/analise_agua/a1833.html>. Acesso em: 29 jul. 2016.

BLOG Department of Chemistry, SUNY Oswego. Kadima, Oswego, New York
Não Paginado. Disponível em:
<http://www.oswego.edu/%7Ekadima/ANALYTICAL%20CHEMISTRY/chap%2004_Calculations%20Used%20in%20Analytical%20Chemistry%2008.pdf>. Acesso em: 25, jun, 2016.

BU, L. et al. **Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series.** *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) p. 1096–1105

CARSTEA, E. M. **Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems.** In: Balkis, N. (Editor). *Water Pollution*, p. 47-68, 2012.

CASSINI, S. T. (2003) - **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás** - Rio de Janeiro, ABES, RiMa, 210p, projeto PROSAB.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. (2003). **Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter.** *Environmental Science and Technology*, v. 37, p. 5701-5710.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2009) - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** São Paulo: CETESB, 2009. 41p.

CONTRERA, R.C. **Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários em Sistema de Reatores Anaeróbio e Aeróbio Operados em Batelada Sequencial.** 731 p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Departamento de Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, 2008

DIAS, N.C. A **Adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em coluna de leito fixo com vermiculita expandida.** (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ESTRE Instituto Disponível em: < <http://www.institutoestre.com.br/>>. Acesso em: 25 Jun 2016.

FELLMAN, J. B.; D'AMORE, D. V.; HOOD, E.; BOONE, R. D. (2008) **Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska.** *Biogeochemistry* 88, 169-184.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos – SP por de caracterização físico-química** – Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, 2010.

FRIMMEL, F. H. (1998) **Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems**. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 35, p. 201 – 216.

GERGEL, S. E.; TURNER, M. G.; KRATZ, T. K. (1999) **Dissolved organic carbon as an indicator of the scale of watershed influence on lakes and rivers**. *Ecological Application* 9 (4), 1377-1390.

GERMILI, E., ORHON, D., ARTAN, N. (1991) **“Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters”**. *Water Science and Technology*. v. 23, pp. 1077-1086.

HE, X. et al **Fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification**. *Chemosphere* 93 (2013) 2208–2215.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; REYNOLDS, D. M.; BRUNSDON, C.; CARLIELL-MARQUET, C.; BROWNING, S. (2008). **Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An Example from South West England**. *Science of the Total Environment* v. 391, p. 149-158.

IWAI, C.K. **Tratamento de chorume através de percolação em solos empregados como material de cobertura de aterros para resíduos sólidos urbanos** – Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2005

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M.J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENDELIN, M.; BARILLON, B.; THOUAND, G. (2014) **Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review**. *Water Research*, v. 49, p. 62-82.

KAPLAN, L.A. (1994) **A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis**. *Limnology Oceanography* 39(6), 1470-1476.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. **Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A review**. *Environmental Science and Technology*. 32, (4), p. 297 - 336, 2002.

KNAPIK, H. G. **Organic matter characterization and modelling in polluted rivers for water quality planning and management**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2014.

KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; PORTO, M. F. A. **Applicability of Fluorescence and Absorbance Spectroscopy to Estimate Organic Pollution in Rivers**. *Environmental Engineering Science* v. 31 (12), 653-663, 2014.

KRAMER, R. D; CANTU, L. C.; CORDEIRO NETO, A. G.; AZEVEDO, J.C.R. **Caracterização Espectroscópica da Matéria Orgânica Dissolvida em uma ETE.** In: XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2015, Brasília. XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2015.

KURSCHEIDT, E.C.S. **Avaliação da Fitorremediação como alternativa de pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando macrófitas.** (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LANGERGRABER G., RIEGER L., WINKLER S., ALEX J., WIESE J., OWERDIECK C., AHNERT M., SIMON J., MAURER M. **A guideline for simulation studies of wastewater treatment plants.** *Wat. Sci. Tech.* 50 (7), p.131-138, (2004).

MACEDO. J.A. B Introdução a Química Ambiental (2ª Edição REVISADA e ATUALIZADA) p 1026. 2006.

MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; DORAN, P. T.; KULBE, T.; ANDERSEN, D. T. (2001) **Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity.** *Limnology Oceanography*, v. 46(1), p. 38-48

MESSIAS, R. **Avaliação estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização.** Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2004

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. 2010.

MOREIRA, F.A; **Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita.** 2009. Dissertação (Universidade Federal de Minas Gerais).

MOUNIER S, PATEL N, QUILICI L, BENAÏM JY, BENAMOU C. (1999) **Three-dimensional fluorescence of the dissolved organ carbon in the Amazon River.** *Water Research* 33(6): 1523–1533.

NATARAJA, M.; QIN, Y.; SEAGREN, E. A. **Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater.** *Environmental Technology* v. 27, p. 789 – 800, 2006.

NETO, S.C.G. **Concentrações e balanços de Carbono Orgânico Dissolvido em duas bacias do estado de Rondônia: uma comparação entre floresta e pastagem.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

NUVOLARI. A. **Esgoto Sanitário, transporte, coleta, tratamento e reuso agrícola** 2ª edição revista atualizada e ampliada, p 565. 2011.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. (2002) **Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy.** *Water Research*, v. 36, p. 4552 – 4562.

PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. (2004) **Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization**. *Journal of Biotechnology*, v. 113, p. 211-230.

PROSAB Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: ABES, 2009

Projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 7p.

Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

REYNOLDS, D. M. (2002). **The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* v. 77, p. 965-972.

REYNOLDS, D.M.; AHMAD, S. R. (1997) **Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique**. *Water Research* 31, 2012-2018.

ROCHA, M. C. V. **Digestão anaeróbia de lixiviado de aterro sanitário: Avaliação do bioaumento da microbiota imobilizada**. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SAADI, I.; BORISOVER, M.; ARMON, R.; LAOR, Y. (2006). **Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements**. *Chemosphere*, v. 63, p. 530-539.

SHIMADZU CORPORATION. TOC-V CPH/CPN – **Total Organic Carbon analyzer**: User's Manual. Kyoto, Japan, 2003.

SHOULIANG, H. et al. **Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with diferent landfill**. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) p.492–498

SILVA, F.B. **Tratamento combinado de lixiviados de Aterros sanitários - Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos**, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, C. **Avaliação comparativa dos potenciais poluidores de lixiviados de resíduos sólidos domiciliares e de resíduos sólidos de serviço de saúde dispostos em células experimentais**, Tese (Doutorado), Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SNEHLATA - **Anaerobic Treatment of MSW Using Leachate Recirculation Bioreactor: A Case Study of Rohtak City**. Department of Environmental Sciences, MDU, Rohtak-124001, Haryana, India 2015.

SOUTO, G.I D'A de B. **Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar**

(**“stripping”**). Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SUGIYAMA, Y.; SUGIYAMA, M.; HORI, T. (2000) **Environmental chemistry of rivers and lakes, part v: a comparative study of the chemical and physicochemical characteristics of organic carbon dissolved in river and lake waters**. *Limnology*, 1(3), 171-176.

TCHOBANOGLIOUS, G., THEISEN, H., VIGIL, S. **Integrated Solid Waste Management: engineering principles and management issues**. McGraw-Hill: New York, 1993

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. **Agregate Organic Constituents**. In: Thomas, O.; Burgess, C. (Editors) *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, v 27. Elsevier, p. 89 -113. 2007.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos** (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; vol. 1). Belo Horizonte: DESA-UFMG, 452p, 2005.

WALLACE, B. (2003) **TOC Analysis: Acid Preservation Debate**. *Tedelyne Instruments, Application Note*, 1-4.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. (2000) **Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization**. *Journal of hydrology*, v. 236, p. 202-222.

ZHANG, Q.; TIAN, B.; ZHANG, C.; GHULAM, A.; FANG, C.; HE, R. **Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants**. *Waste Management* 33, p. 2277-2286, 2013.