

**JÉSSICA PRISCILLA PEREIRA DA ROCHA**

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE  
ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E  
FLUORESCÊNCIA NA CARACTERIZAÇÃO  
ORGÂNICA DE ESGOTO DOMÉSTICO**

**CURITIBA**

**2018**

**JÉSSICA PRISCILLA PEREIRA DA ROCHA**

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE  
ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E  
FLUORESCÊNCIA NA CARACTERIZAÇÃO  
ORGÂNICA DE ESGOTO DOMÉSTICO**

Pesquisa apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II.

Orientadora: Heloise Garcia Knapik.

**CURITIBA**

**2018**



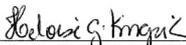
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

### TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

JÉSSICA PRISCILLA PEREIRA DA ROCHA

Aplicação de técnicas de Espectroscopia de Absorbância e Fluorescência na  
caracterização orgânica de esgoto doméstico

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 10, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a):   
HELOISE GARCIA KNAPIK  
DHS/UFPR

Membro(a) 1:   
EDUARDO FELGA GOBBI  
DEA/UFPR

Membro(a) 2:   
ELLEN BAETTKER  
PPGERHA/UFPR

Curitiba, 26 de junho de 2018

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	9
2.1 OBJETIVO GERAL.....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 ESGOTO SANITÁRIO E PROCESSOS DE TRATAMENTO.....	10
3.1.1 TRATAMENTO PRELIMINAR.....	11
3.1.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO.....	11
3.1.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO.....	11
3.1.4 PÓS TRATAMENTO.....	12
3.1.5 LODO.....	13
3.2 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DO ESGOTO DOMÉSTICO.....	13
3.2.1 DBO.....	13
3.2.2 DQO.....	14
3.2.3 CARBONO ORGÂNICO.....	14
3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA.....	15
3.2.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO – ETE PADILHA SUL.....	20
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.2.1 COLETA DE AMOSTRAS.....	21
4.2.2 ANÁLISES QUÍMICAS.....	22
4.2.2.1 ANÁLISE DE DQO.....	22
4.2.2.2 ANÁLISE DE DBO.....	22
4.2.2.3 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD).....	23
4.2.2.4 ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis).....	24
4.2.2.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 ANÁLISE DESCRITIVA CONJUNTA.....	25
5.2 ANÁLISE QUALITATIVA – ASPECTOS TEMPORAIS E DE DILUIÇÃO.....	28
6. ANÁLISE CRÍTICA.....	36

7. CONCLUSÃO.....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reator tipo UASB.....	11
Figura 2: Esquema representativo da identificação de picos e regiões de excitação-emissão de fluorescência.....	19
Figura 3: ETE Padilha Sul.....	20
Figura 4: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – Coleta 21/05/2018 .....	26
Figura 5: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 1º ensaio – Coleta 09/04/2018.....	28
Figura 6: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 2º ensaio – Coleta 17/04/2018.....	29
Figura 7: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 3º ensaio – Coleta 24/04/2018.....	30
Figura 8: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 4º ensaio – Coleta 03/05/2018.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comprimentos de onda utilizados.....	16
Tabela 2: Especificação dos valores a serem utilizados segundo faixas de DBO no procedimento Oxitop.....	22
Tabela 3: Dados quantitativos dos pontos de coleta.....	24
Tabela 4: Dados de Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido.....	33
Tabela 5: Índices das análises de Espectroscopia de Absorbância e Fluorescência.....	34

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da população e o uso desenfreado dos recursos hídricos em suas atividades diárias, além dos despejos de efluentes industriais, tem intensificado o volume e a carga de efluente e, conseqüentemente, aumentado a demanda nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) em todo o país. Águas pluviais, apesar de não contribuírem para este aumento da demanda de ETEs, visto que o sistema adotado no Brasil é o separador absoluto, também exercem um impacto na qualidade dos recursos hídricos, seja pelo seu não tratamento, seja pelas inúmeras ligações irregulares existentes (BERTOLINO, 2013).

A Resolução CONAMA 357/05 define os padrões para a qualidade da água e estipula limites para a concentração de lançamentos de um vasto grupo de substâncias em corpos hídricos a valores determinados com base em metodologias consolidadas, levando-se em conta a classificação do corpo aquático em função do uso a qual se destina. Para lançar o efluente de estações de tratamento de esgotos nos corpos receptores, a companhia de saneamento precisa possuir liberação dos órgãos ambientais competentes. No Paraná, a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) deve solicitar a Licença Ambiental (LA) aos órgãos Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), Instituto Ambiental do Paraná (IAP) ou Secretarias Municipais de Meio Ambiente.

Além da liberação, a concessionária deve garantir o atendimento aos padrões regulados e aplicáveis em cada caso. Isto posto, diferentes parâmetros são utilizados para fins de fiscalização, bem como de acompanhamento da eficiência dos processos de tratamento. No Brasil, a caracterização do efluente é fundamentada em parâmetros convencionais, largamente difundidos e consolidados, sendo eles principalmente a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Estes parâmetros são essenciais para avaliar as concentrações de matéria orgânica no efluente e a eficiência de remoção de tais compostos, com referências de valores facilmente interpretados em literatura específica (METCALF e EDDY, 2003). Quando aplicados ao monitoramento da qualidade de um corpo hídrico, por exemplo, deixam de ser diretamente interpretados, já que não fornecem informações suficientes em relação à origem do poluente presente no sistema aquático, medindo basicamente a concentração de oxigênio consumida para estabilizar a matéria orgânica (MO) presente na amostra, sendo a DBO representada pela fração orgânica e biodegradável desta MO, e a DQO a fração quantificada a partir de um forte oxidante.

Ainda, características intrínsecas da matéria orgânica são importantes tanto para a caracterização de esgotos domésticos durante as etapas de

tratamento, bem como na análise do seu impacto quando do lançamento em corpos d'água. Parâmetros convencionais como DBO e DQO não contemplam totalmente estas características, além de apresentarem subjetividades e dificuldades operacionais durante a sua quantificação (Knapik, 2014). Técnicas que contribuem nesta caracterização tornam-se importantes para o entendimento em micro e macro escala do que ocorre no efluente. As técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta visível e de emissão e excitação de fluorescência, por exemplo, têm sido utilizadas para caracterizar a composição da estrutura do carbono orgânico dissolvido (COD) e identificar suas possíveis fontes no ecossistema aquático, como forma de complemento às análises de DBO e DQO (Thomas *et al.* 1999). No primeiro caso, a matéria orgânica presente é avaliada através de suas características de absorção em um determinado comprimento de onda, da absorvância específica ou absorvidade, normalizado em termos do COD (WESTERHOFT; ANNING, 2000). Já o espectro de fluorescência é utilizado devido à sua capacidade de absorção da energia radiante em um comprimento de onda e da emissão da radiação em um comprimento de onda maior, sendo, portanto, uma análise indicadora qualitativa da composição dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes em uma matriz (SAWYER *et al.*, 1994).

Desta forma, caracterizar um efluente doméstico, identificar as substâncias presentes e quantificá-las não só facilita a compreensão da dinâmica do efluente como influencia positivamente da melhoria da qualidade dos processos de tratamento e, conseqüentemente, na gestão dos recursos hídricos, o que vêm sendo cada vez mais necessário nas condições atuais de degradação ambiental e de busca por recursos de melhor qualidade.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral da presente pesquisa é o de analisar a aplicabilidade de técnicas de espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis) e de emissão-excitação de fluorescência, como forma de complemento na caracterização de efluentes nas várias etapas do tratamento de águas residuárias em estações de tratamento de esgoto.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Caracterizar o efluente gerado através de técnicas de espectroscopia de UV-Vis e fluorescência e comparar com análises de DBO e DQO;
2. Analisar as possíveis alterações em função do tempo de armazenamento das amostras e diluições empregadas nas análises;

3. Avaliar os fatores limitantes da aplicabilidade destas análises e sua precisão, bem como seus pontos positivos no controle da qualidade das etapas do tratamento do efluente;
4. Propor a utilização destes métodos, levando em conta as vantagens estudadas, em companhias de saneamento locais, visando melhorias e otimização do controle da gestão de recursos hídricos em busca de melhor qualidade do efluente lançado no meio ambiente.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 ESGOTO SANITÁRIO E PROCESSOS DE TRATAMENTO**

O esgoto sanitário, segundo a NBR 9648/1986, é caracterizado em despejo líquido constituído de esgotos doméstico e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária. O esgoto é composto de várias substâncias e algumas delas possuem características importantes na avaliação do seu processo de tratamento e qualidade final. A DBO e a DQO são os principais parâmetros representativos de carga orgânica e inorgânica no efluente.

Além da preocupação com a eficiência do processo visando a preservação do meio ambiente e saúde pública, os empreendedores, sejam eles pessoas físicas ou jurídicas, precisam atentar ao cumprimento de normas estabelecidas pelos órgãos competentes que lhe são impostas através de atos administrativos. A Licença Ambiental é o ato administrativo pelo qual o Órgão Ambiental, estabelece as condições, restrições e medidas de controle ambiental que deverão ser obedecidas pelo empreendedor para localizar, instalar, ampliar e operar empreendimentos ou atividades utilizadoras dos recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras ou aquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação e/ou modificação ambiental. Tipos: LAS – Licença Ambiental Simplificada, LP – Licença Prévia, LI – Licença de Instalação e LO – Licença de Operação (SANEPAR, 2011).

No âmbito de saneamento no Brasil, a resolução CONAMA 357/05 rege os padrões a serem seguidos quanto ao lançamento de efluentes e seu reflexo em termos de contaminação orgânica no meio ambiente. Para atender tais padrões, podem ser empregados diferentes processos de tratamento de efluentes que variam de processos físicos, químicos e biológicos. Eles são geralmente utilizados juntos e em série, compondo assim as estações de tratamento. As principais etapas dos processos utilizados no Brasil são explicados a seguir.

### 3.1.1 TRATAMENTO PRELIMINAR

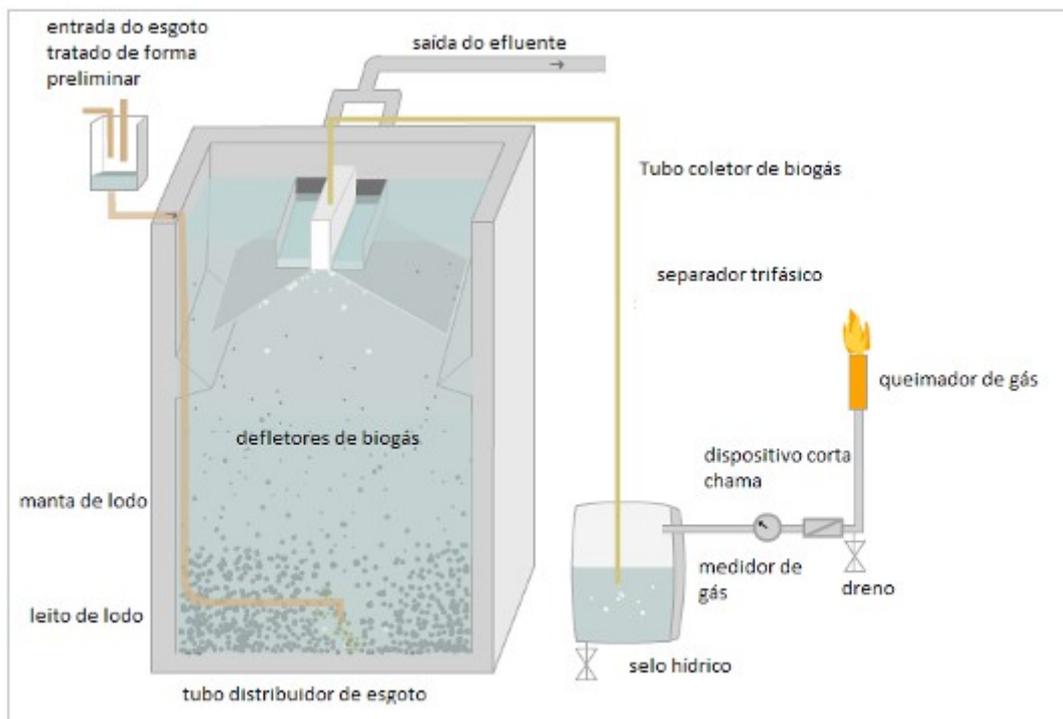
O tratamento preliminar consiste na retirada de sólidos grosseiros do efluente bruto (SPERLING, 1996) que chega à estação pela rede coletora de esgoto, através de gradeamento, sendo este de dois tipos, o gradeamento grosso e fino. Esta etapa do processo é exclusivamente por meio de processo físico.

### 3.1.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO

No tratamento primário o propósito é a remoção de parte da matéria orgânica e dos sólidos sedimentáveis, realizados por mecanismos físicos de remoção desses poluentes (SPERLING, 1996). Os sistemas utilizados nesta etapa são o desarenador para remoção de areia e o decantador para remoção de sólidos restantes não removidos nas etapas anteriores. Ambos os processos são constituídos de tanques de sedimentação compostos por sistema de raspagem de fundo, dimensionados de tal modo a proporcionar uma melhor eficiência no processo de sedimentação e remoção do material sedimentado (SANEPAR, 2015).

### 3.1.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO

No tratamento secundário, o principal objetivo é a remoção da matéria orgânica, e, eventualmente, nutrientes (nitrogênio e fósforo) através de mecanismos biológicos de decomposição (SPERLING, 1996). Em tratamentos anaeróbios, o tratamento pode ser realizado por meio de reatores do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) ou, em português, Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo, podendo ser chamado também de Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado (RALF), que se encontra no sistema de tratamento de alta taxa (CHERNICHARO, 2007). Reatores deste tipo obtém, aproximadamente, uma eficiência média de 65% de remoção de DQO e 70% de remoção de DBO (JORDÃO e PESSÔA, 2005). Adicionalmente, a decomposição biológica pode ser realizada em meio aeróbio, através de processos do tipo lodos ativados. Lagoas aeradas, anaeróbias e lagoas facultativas também podem ser utilizadas como tratamento secundário de esgoto, ou, também, como polimento de etapas anteriores. Um exemplo de reator tipo UASB é apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Reator tipo UASB**

Fonte: adaptada da FINEP Inovação e Pesquisa.

### 3.1.4 PÓS TRATAMENTO

O pós tratamento pode ser feito através de Sistema de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), que tem como finalidade a separação dos flocos formados no processo de floculação da água (clarificado), seja por adição de elementos que interagem com a matéria orgânica ou não.

O sistema FAD é um processo de separação de partículas ou agregados via adesão de bolhas de ar incorporadas no interior dos flocos ou por simples arraste hidráulico. As unidades formadas por flocos e microbolhas apresentam densidade menor que o meio aquoso onde se encontram, o que garante, por empuxo, sua flotação até a superfície do flotador onde são removidas (COUTINHO, 2013).

Outro pós tratamento que é comum no Brasil é constituído por lagoas, podendo ser aeradas, anaeróbias, facultativas ou de decantação (Sperling, 1996). As lagoas aeradas, como o nome sugere, utilizam de mecanismos de mistura ou bombas injetoras de ar; as anaeróbias mantêm condições que impeçam a entrada de ar no meio; as facultativas possuem microrganismos capazes de estabilizar a matéria orgânica em meios aeróbios ou anaeróbios; e as de decantação constituem em tratamento físico. Dependendo das etapas preliminares de tratamento, que variam, por exemplo, em função do porte da estação de tratamento de efluentes, o sistema de lagoas pode ser utilizado

como tratamento biológico secundário de efluentes domésticos (METCALF e EDDY, 2003).

### 3.1.5 LODO

Para o tratamento do lodo proveniente das etapas de tratamento de esgotos domésticos, diferentes procedimentos podem ser realizados, cuja seleção do processo depende também da condição do efluente das etapas empregadas. Uma forma de tratamento consiste em adensar o lodo, centrifugar, e tratar com com óxido de cálcio (CaO) para então, serem dispostos nos pátios de lodo e recolhidos para a disposição final que podem ser aterros sanitários, agricultura ou alguma destinação alternativa como, por exemplo, para recuperação de solos degradados (SANEPAR, 2015).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DO ESGOTO DOMÉSTICO

A caracterização orgânica do esgoto doméstico pode ser realizada com o uso de diferentes análises, tais como a DBO, a DQO, carbono orgânico dissolvido (COD) e, mais recentemente, técnicas de espectroscopia no ultravioleta visível (UVVis) e de emissão-excitação de fluorescência. Informações sobre cada uma dessas análises são apresentadas nos itens a seguir.

### 3.2.1 DBO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio, DBO, avalia de forma indireta a concentração de matéria orgânica através da determinação do oxigênio consumido pelos microrganismos para estabilizar a matéria orgânica presente na amostra, calculado pela diferença da concentração inicial de oxigênio dissolvido e após cinco dias em incubação (APHA, 1998). O período de incubação é fixado em 5 dias, na ausência de luminosidade e a uma temperatura padrão de 20° C. Existe uma variação desta análise que utiliza mais dias de incubação, geralmente 20 dias, sendo denominada DBO última que representa o consumo total de oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica (Adaptado de ARCEIVALA, 1981).

Apesar de largamente utilizada no monitoramento da eficiência de tratamento em ETEs, a DBO tem um caráter subjetivo por apenas quantificar a matéria orgânica biodegradável, ou seja, por depender de condições adequadas aos microrganismos tais como nutrientes, pH e presença de substâncias inibidoras, o que pode levar a dificuldades na sua interpretação e comparação entre resultados de diferentes laboratórios (APHA, 1998). Ainda, necessita de um período mínimo de 5 dias para sua determinação o que, para aplicações de acompanhamento da eficiência em processos de tratamento de efluentes, pode inviabilizar ou dificultar ações imediatas de melhoria,

interrupção ou alteração dos processos empregados. O tempo de análise também é um fator importante na logística de laboratórios, e eventuais interferentes, erros de diluição em função da concentração esperada, entre outros fatores, podem só ser identificados ao final do período de incubação e, conseqüentemente, acarretar na perda das amostras e dos resultados.

### 3.2.2 DQO

A Demanda Química de Oxigênio, DQO, por sua vez, é uma análise que quantifica tanto a fração de matéria orgânica biodegradável, quanto substâncias inorgânicas passíveis de oxidação (BEM et al., 2013). Indiretamente, a DQO representa a quantidade de oxigênio que seria consumido sob condições definidas, assim como a DBO. Sua determinação é feita utilizando-se um forte agente oxidante, sendo a quantidade deste oxidante que reage expressa em termos de oxigênio equivalente (APHA, 1998).

Em aplicações em ETEs, a DQO apresenta a vantagem de ser processada em um tempo inferior do que a DBO, cerca de 2 horas, o que viabiliza seu uso para o controle da eficiência dos processos. Contudo, por utilizar reagentes químicos fortes, seu resíduo deve ser cuidadosamente descartado, além de exigir procedimentos específicos de manuseio e segurança durante a realização do ensaio.

### 3.2.3 CARBONO ORGÂNICO

A determinação do carbono orgânico foi proposta na década de 70 em virtude das incertezas, subjetividades e dificuldades dos ensaios de DBO e DQO (THOMAS et al., 1999), parâmetro este utilizado para a determinação da poluição orgânica de água e efluentes, bem como em estações de tratamento de água.

A resolução CONAMA 357/05 estabelece limites de concentração de carbono orgânico para águas salobras (águas com salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰) e para águas salinas (águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰). Já para águas doces não há o estabelecimento de padrões, apenas para a DBO. Em contrapartida, há recomendações internacionais para limites de carbono orgânico.

O monitoramento de carbono orgânico total (COT) tem importância em sistemas de tratamento de água e efluentes, com valores que variam de 100 µg/L a 25.000 µg/L para água potável, e valores superiores a 100 mg/L de COT em efluentes domésticos, que contém quantidades muito elevadas de compostos orgânicos (APHA, 1998). O COT pode ser ainda subdividido em quatro frações: Carbono Orgânico Particulado (COP), Carbono Orgânico

Dissolvido (COD), Carbono Orgânico Não Volátil e Carbono Orgânico Volátil (COV) (APHA, 1998).

Dentre as frações de carbono orgânico, o carbono orgânico dissolvido, COD, é um parâmetro de qualidade de água que utilizado para a quantificação da fração dissolvida da matéria orgânica carbonácea, tanto nas frações lábil e refratária. Apesar de apresentar vantagens como o tempo de análise, repetibilidade e uso de pouca amostra, o COD tem como fragilidade quantificar todo o conteúdo orgânico, ou seja, não permite separar o que é lábil do que é refratário (Thomas et al., 1999). E, embora não esteja regulado na base legal, conforme a Resolução CONAMA 357/05, o COD possibilita, em conjunto com análises de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, a compreensão da origem da matéria orgânica nas amostras analisadas (SENESI *et al.*, 1989; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2002; PONS *et al.*, 2004; VILLA, 2005; AZEVEDO *et al.*, 2006). Origem esta que pode ser autóctone, originada no sistema, ou alóctone, originada fora do sistema. Como origem autóctone pode ser considerada a produção de matéria orgânica pela biota aquática presente no corpo aquático, por processos de degradação, sedimentação e liberação. As fontes alóctones podem ser representadas pela introdução de substâncias no sistema por escoamento superficial, fonte difusa, ou por despejo de esgotos e efluentes industriais, sendo estas fontes pontuais.

#### 3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA

A espectroscopia de absorção do ultravioleta visível (UV-Vis) é uma técnica analítica utilizada para caracterizar a composição da estrutura do COD e identificar suas possíveis fontes no sistema aquático (SENESI *et al.*, 1989; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2002; PONS *et al.*, 2004; VILLA, 2005; AZEVEDO *et al.*, 2006). Recentemente, e em conjunto com a espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência, vem sendo aplicada como análise complementar na caracterização de efluentes domésticos (Nataraja et al., 2006; Saadi et al., 2006), de lixiviados de aterro sanitários (Zhang et al., 2013), ou de processos conjuntos de co-disposição (Baettker et al., 2017), uma vez que permite a identificação de compostos lábeis e refratários das matrizes analisadas.

A absorbância específica no ultravioleta visível, medida normalmente no comprimento de onda ( $\lambda$ ) 254 nm (SUVA<sub>254</sub>), pode ser correlacionada com a concentração de COD (KORSHIN, 1997), que está relacionada diretamente a estruturas aromáticas existentes, principalmente na matéria orgânica refratária pedogênica (MORP).

Segundo estudos realizados por Westerhoff e Anning (2000), valores de  $SUVA_{254}$  próximos de 1,2 mg/L indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (biomassa) ou de efluentes industriais e/ou domésticos, enquanto valores próximos a 4,4 mg/L indicam a presença, principalmente, de ácidos fúlvicos. Estes representam a fração de menor peso molecular das substâncias húmicas, onde diferem também em grupos funcionais, possuindo menos carbono e nitrogênio e mais oxigênio por unidade de peso, além de alta biodegradabilidade.

Em termos de absorvância, existem vários estudos indicando valores de comprimentos de onda a serem utilizados na avaliação. Isso ocorre, principalmente, porque este valor é arbitrário dependendo do material a ser analisado, pois podem ocorrer interferências devido à presença de outros compostos como agentes redutores ou oxidantes, tais como ozônio, cloretos, cloraminas e tiosulfato (APHA, 1998). Além disso, a absorvância pode sofrer alteração quando o pH do meio estiver no extremo ácido ou básico.

Pons *et al.* (2004) afirmam que a análise no comprimento de onda igual a 254 nm pode ser eficaz no monitoramento da qualidade da água por possuir menor tempo de determinação quando comparado a análises convencionais como DQO e COT. Villa (2005), através de matrizes aquáticas, encontrou correlação significativa entre a absorvância nesse comprimento de onda, com a vazão, a condutividade, a DQO e a razão de fluorescência (razão entre os comprimentos de onda de 450 a 500 nm, FR). Complementarmente, para efluentes domésticos estes índices também têm se mostrado relevantes, principalmente por permitir inferir sobre a degradabilidade do efluente, ou seja, pela caracterização dos compostos lábeis e refratários presentes (Thomas *et al.*, 1999).

Rostan e Cellot (1995), anteriormente a Westerhoff e Anning (2000), utilizaram a absorvância no comprimento de 285 nm como indicativo da composição de COD e padronizaram que valores de  $A_{285}$  próximos de 20 L/g constituem COD essencialmente formados por ácidos fúlvicos e valores inferiores a 10 L/g indicam presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil). Na Tabela 1 é apresentado um resumo de alguns comprimentos de onda utilizados e os respectivos parâmetros a eles associados.

Comprimento de onda (nm)	Parâmetros relacionados	Referências
254	Composição da matéria orgânica e suas possíveis fontes, COD, condutividade, FR e DQO.	Korshin <i>et al.</i> (1997); APHA (1998); Westerhoft e Anning (2000); Pons <i>et al.</i> (2004); Villa (2005); Azevedo <i>et al.</i> (2006)
285	Composição do COD – ácidos fúlvicos ou carbono alifático.	Rostan e Cellot (1995); Oliveira <i>et al.</i> (2006)
250 e 465	Interferência do pH da amostra.	Hautala <i>et al.</i> (2000)
250 / 365 (E3/E3)*	Aromaticidade dos compostos orgânicos e peso molecular.	Peuravuori e Pihlaja (1997)
300 / 400 (E3/E4)	Grau de humificação, aromaticidade e peso molecular das substâncias húmicas.	Artinger <i>et al.</i> (2000); Oliveira <i>et al.</i> (2006)
465 / 665 (E4/E6)	Aromaticidade dos compostos orgânicos, tamanho da partícula e peso molecular.	Senesi <i>et al.</i> (1989); Chen <i>et al.</i> (2002); Oliveira <i>et al.</i> (2006)

Tabela 1: Comprimentos de onda utilizados

\*Onde E representa a magnitude do comprimento de onda (razão).

### 3.4.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Alguns compostos, ao absorverem energia, possuem a capacidade de devolver uma fração da energia absorvida, o qual recebe o nome de luminescência e o composto recebe o nome de fluoróforo. Quando uma molécula é excitada por meio de fótons, essa luminescência recebe o nome de fotoluminescência, que é classificada formalmente em fluorescência e fosforescência (FERREIRA *et al.*, 2014).

A fotoluminescência emitida por um sistema pode fornecer características importantes sobre a presença e a concentração de um determinado composto em solução (FERREIRA *et al.*, 2014). Moléculas em seu estado natural, também chamado de estado fundamental, apresentam uma determinada configuração cuja energia total é a menor possível. Após absorver radiação, a molécula assume uma nova configuração de maior energia, chamada de estado excitado. Estando no estado excitado, a molécula procura voltar ao estado fundamental e, para isso, pode emitir ou não radiação. Este processo de desativação no qual se observa a emissão de fótons é chamado de fluorescência (LAKOWICZ, 1999).

A espectroscopia de fluorescência pode ser aplicada em espectros de emissão, de excitação e sincronizados (CABANISS e SHUMAN, 1987; SENESI, 1990). O espectro de emissão é obtido através da medida da intensidade de radiação emitida em função da varredura do comprimento de onda de emissão, para um dado comprimento de onda de excitação fixo. O espectro de excitação é obtido através da medida da intensidade de emissão a um dado comprimento de onda fixo em função da varredura do comprimento de onda de excitação. Já a espectroscopia de fluorescência sincronizada é uma técnica de varredura simultânea dos comprimentos de onda de emissão e de excitação, realizada a uma diferença constante de comprimento de onda,  $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ , onde  $\lambda_{em}$  = comprimento de onda de emissão e  $\lambda_{exc}$  = comprimento de onda de excitação (CABANISS e SHUMAN, 1987; SENESI, 1990).

Westerhoff e Anning (2000) utilizaram a análise de fluorescência para caracterizar concentrações de carbono orgânico dissolvido, por meio de espectros de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm e a intensidade de fluorescência (IF) emitida em 450 nm. Um dos indicadores do espectro de fluorescência que pode ser usado é o comprimento de onda onde é obtida a máxima intensidade de fluorescência emitida (PW), com excitação em 370 nm. Se os valores da IF forem em comprimentos de onda menores que 450 nm ( $PW < 450$  nm) indica predominância de fonte autóctone ou alóctone antropogênica podendo ser de esgotos domésticos. Caso a IF seja em comprimentos de onda maior que 450 nm ( $PW > 450$  nm) indicam fonte alóctone (substâncias húmicas).

Ainda segundo Westerhoff e Anning (2000), outra avaliação que pode ser conduzida a partir dos espectros de fluorescência é a razão (FR) da IF emitida nos comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm ( $FR = IF_{450}/IF_{500}$ ), com excitação em 370 nm. Para esta análise, valores de FR maiores do que 1,8 indicam fonte autóctone e valores menores do que 1,5 indicam fonte alóctone.

A avaliação dos espectros sincronizados também permite inferir características da matéria orgânica referente à sua fonte (PEURAVUORI *et al.*, 2002). Os picos de IF nos espectros sincronizados ( $\Delta\lambda = 18$  nm) situados entre 280 nm e 310 nm de emissão indicam a presença de proteínas (PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003) ou de esgotos domésticos (PONS *et al.*, 2004). Para Peuravuori *et al.* (2002), nesta região a emissão de IF está relacionada a moléculas de aminoácidos monoaromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas, que estão presentes em esgotos.

Além disso, por meio da determinação dos espectros sincronizados, normalizados pelo COD, é possível observar classes distintas da matéria

orgânica. De acordo com Peuravuori *et al.* (2002), os picos situados entre os comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm indicam a presença de ácidos fúlvicos, enquanto picos em comprimentos acima de 500 nm indicam a presença de substâncias húmicas. Apesar de não ser possível estimar a concentração da matéria antropogênica, estas avaliações permitem visualizar a partir de seus espectros e de razões entre comprimentos de onda específicos a presença de material autóctone ou alóctone, e em conjuntos com as demais análises convencionais colabora para melhor compreensão da dinâmica natural dos corpos aquáticos.

Para se determinar a fluorescência de uma amostra, é utilizado um fluorímetro, equipamento composto por uma sequência de filtros que seleciona o comprimento de onda e, em seguida, passa pela amostra. Os materiais fluorescentes presentes na amostra absorvem radiação e emitem luz visível, que passa por outro filtro. Este filtro seleciona a radiação que não sofreu dispersão, o que permite a medição apenas dos comprimentos de onda emitidos pela amostra, comprimentos que revelam que tipo de compostos estão presentes na amostra, como já citados acima alguns exemplos (SAWYER *et al.*, 1994).

Uma das formas de analisar as substâncias presentes é através da matriz de emissão e excitação, com interpretação dos picos em determinadas áreas. Diferentes áreas podem ser relacionadas à presença de distintos compostos de matéria orgânica, conforme apresentado no esquema da Figura 2.

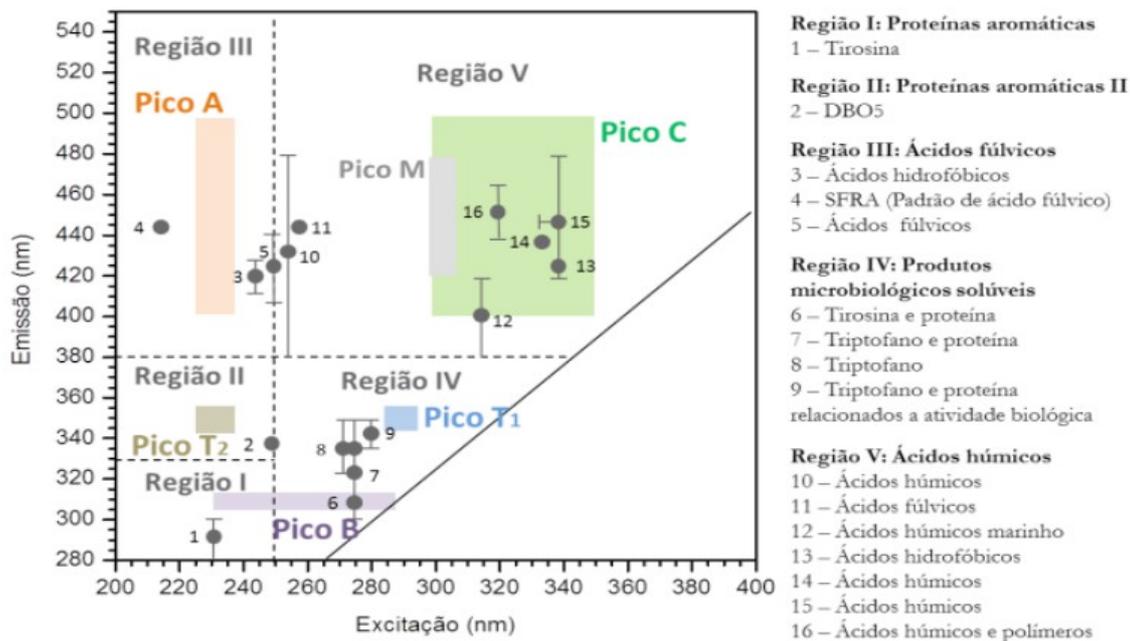


Figura 2: Esquema representativo da identificação de picos e regiões de excitação-emissão de fluorescência

Fonte: Knapik (2014), com regiões e picos específicos adaptados de Chen et al. (2003) e classificação dos picos adaptada de Coble (1996).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO – ETE PADILHA SUL

As amostras de esgoto sanitário utilizadas para análise foram coletadas na ETE Padilha Sul, operada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e localizada no bairro Ganchinho no município de Curitiba.

Com uma vazão de projeto de 439 l/s e capacidade de atender 319.592 habitantes, a ETE Padilha Sul opera atualmente com tratamento preliminar com gradeamento, tratamento secundário biológico anaeróbico composto por seis RALF's e pós tratamento constituído por duas lagoas, uma delas sendo aerada mecanicamente seguida de outra de decantação. O efluente final tratado é despejado no rio Ribeirão Padilha, afluente da bacia do Alto Iguaçu (SANEPAR, 2015). Na Figura 3 é apresentada uma fotografia aérea da ETE Padilha Sul.



Figura 3: ETE Padilha Sul

Fonte: SANEPAR.

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta pesquisa é de natureza experimental e aplicada, com a caracterização orgânica do esgoto sanitário nas diferentes fases do tratamento. O estudo teve como foco obter dados químicos sobre os constituintes da matéria orgânica presente no efluente gerado, analisar os resultados obtidos afim de reconhecer a dinâmica dos poluentes daquele meio e auxiliar no desenvolvimento analítico do tratamento.

### 4.2.1 COLETA DE AMOSTRAS

Para este estudo, foram realizadas amostragens em três pontos distintos das etapas de tratamento da ETE Padilha Sul, sendo estes na entrada da estação após a passagem pelo tratamento preliminar (gradeamento) caracterizado como sendo esgoto bruto, na saída do reator anaeróbio (tratamento secundário) e na saída da lagoa de decantação (efluente final).

Para a coleta de amostras líquidas, foram utilizados frascos de vidro tipo âmbar, previamente higienizados e calcinados em mufla a 550°C por 2 horas para eliminação da matéria orgânica. As amostras coletadas foram mantidas sob refrigeração em recipiente térmico e encaminhadas para o LABEAM – UFPR. Para as análises da fração dissolvida, as amostras foram filtradas no mesmo dia da coleta, com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm previamente lavadas com água ultra pura. A preservação das amostras foi realizada de acordo com os requisitos para cada análise, conforme detalhado em APHA (1998) e LABEAM (2016) e descrito na sequência.

#### 4.2.2 ANÁLISES QUÍMICAS

Foram realizadas duas coletas, sendo a primeira feita no dia 09/04/2018 com o objetivo de analisar qualitativamente variações temporais e em diferentes diluições através das análises do COD e da espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência e de absorbância no UV-Vis. As variações temporais foram realizadas entre intervalos de 1 semana para cada campanha, totalizando 4 campanhas. As variações de diluição escolhidas foram de 5 vezes, 10 vezes e 50 vezes para cada ensaio.

Na segunda coleta, realizada no dia 21/05/2018, foram feitas tanto análises de COD e de espectroscopia, quanto análises de DQO e DBO, para fins comparativos e de caracterização do efluente.

##### 4.2.2.1 ANÁLISE DE DQO

O método utilizado nesta análise foi o do refluxo fechado conforme LABEAM (2016). O método padrão emprega como reagentes, solução catalítica ácida e solução digestora, e a análise é feita através da mudança de coloração em um espectrofotômetro na região da luz visível. A calibração do método foi realizada através curva de calibração padrão com volume final de água destilada.

Para a determinação da concentração de DQO, 2,5 ml de amostra foi transferido para o frasco de digestão e acrescentado 1,5 ml da solução digestora e 3,5 ml da solução catalítica, composta por ácido sulfúrico com sulfato de prata. O mesmo procedimento foi realizado para a prova do branco. O frasco foi fechado e lentamente movimentado para favorecer a mistura dos reagentes e a digestão foi feita em aparelho digestor por um período de 2 horas a 150°C. Após esfriar, foi realizada a leitura no espectrofotômetro com comprimento de onda  $\lambda = 600$  nm e a quantificação da concentração foi calculada a partir da equação da reta obtida na curva analítica de calibração. (LABEAM, 2016).

##### 4.2.2.2 ANÁLISE DE DBO

Para a análise da DBO, foi utilizado o método manométrico Oxitop, que consiste na incubação de amostra em uma garrafa âmbar com quantidade suficiente de microrganismos e nutrientes a temperatura controlada de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e que, por meio de sistema de agitação, faz com que o oxigênio presente na câmara de ar se dissolva no líquido. Os microrganismos utilizam esse oxigênio durante o processo de degradação da matéria orgânica, exalando  $\text{CO}_2$  que é absorvido em grânulos de NaOH contido em um reservatório de borracha, produzindo assim uma diferença de pressão que é medida pelo sensor Oxitop e convertendo a leitura digital em valores de  $\text{mgO}_2/\text{l}$ . O período de incubação

considerado foi de 5 dias e o procedimento empregado foi realizado conforme LABEAM (2016).

O volume de amostra e solução nutriente a ser adicionada ao âmbar é determinado a partir do valor esperado da concentração de DBO e, de acordo com este valor, a tabela 2 mostra o volume a ser utilizado.

Fator de multiplicação	DBO esperada (mg/l)	Volume da amostra (ml)	Volume de solução nutriente (ml)
1	0 – 40	432	1,7
2	0 – 80	365	1,5
5	0 – 200	250	1,0
10	0 – 400	164	0,6
20	0 – 800	97	0,4
50	0 – 2000	43,5	0,2

Tabela 2: Especificação dos valores a serem utilizados segundo faixas de DBO no procedimento Oxitop

Fonte: LABEAM (2016)

Para as amostras dos três pontos de coleta, o valor esperado de DBO esteve entre 0 – 400 mg/l por ser efluente doméstico. Deste modo, foi utilizado um volume de solução nutriente de 0,6 ml para um volume de amostra de 164 ml em cada ponto amostrado. A solução mix de nutriente foi preparada na seguinte proporção: 1,5 ml da solução de tampão fosfato, 0,5 ml da solução de sulfato de magnésio, 0,5 ml da solução de cloreto férrico, 0,5 ml da solução de cloreto de cálcio e 0,5 ml da solução de cloreto de amônio (LABEAM, 2016).

#### 4.2.2.3 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

A concentração de COD foi determinada a partir da diferença entre a concentração de carbono total (CT) e de carbono inorgânico (CI). A partir das soluções, a calibração do equipamento foi selecionada de acordo com o software e ocorre automaticamente especificando a concentração inicial de CT e CI (100 mgC/l). O equipamento para esta análise foi o analisador de carbono orgânico marca Shimadzu, modelo TOC V-CPH.

Um volume de aproximadamente 50 ml da amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose de porosidade de 0,45 µm, transferido para o frasco âmbar e acidificado com 0,2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A. Após o procedimento de calibração do equipamento, o capilar deste foi inserido no erlenmeyer com a amostra acidificada diluída 10 vezes (10 ml da amostra em 90 ml de água destilada) em balão volumétrico e o processo de determinação foi realizado através da leitura pelo detector do equipamento. Anteriormente à leitura no

equipamento, foi realizada a remoção do carbono inorgânico através de borbulhamento com gás nitrogênio durante um período de 10 minutos.

#### 4.2.2.4 ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)

A análise das amostras foi feita a partir de varredura espectrofotométrica na região do UV-Vis através do equipamento espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, com base em Knapik (2014). A prova em branco da análise foi feita com água ultra pura. A amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose de porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  e diluída nas proporções citadas anteriormente em balões volumétricos com água destilada. Aproximadamente 3 ml da amostra diluída foram transferidos para uma cubeta de quartzo multifacetada. No espectrofotômetro, a varredura foi feita na faixa de comprimentos de onda entre  $\lambda = 200 \text{ nm}$  a  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , com intervalo de  $\lambda = 0,2 \text{ nm}$ .

#### 4.2.2.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA

A varredura espectroscópica de fluorescência molecular foi feita através da excitação das espécies atômicas ou moleculares presentes no analito por meio de radiações eletromagnéticas localizadas na região do UV e posterior espectro de radiações emitidas, quando as espécies retornam ao estado fundamental, com base no método de Knapik (2014).

Assim como nas outras análises, a amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ , diluídas nas mesmas três proporções da análise anterior e transferidas para a cubeta de quartzo multifacetada. No espectrofluorímetro, equipamento utilizado neste procedimento, a prova em branco foi realizada com água ultrapura, com varredura entre 200 nm e 600 nm, varreduras no comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) de 314 nm e 370 nm e a modalidade sincronizada com varredura entre 200 nm e 600 nm com intervalo de  $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$ . Foi utilizada uma potência de 900 V no equipamento.

As matrizes de emissão-excitação de fluorescência foram normalizados pelo COD e pela absorvância no UV-Vis de acordo com Knapik (2014), utilizando-se a intensidade Raman para a água ultrapura no comprimento de onda de 350 nm, A separação das bandas e organização dos resultados foi realizada no software Origin, com classificação de acordo com Coble (1996).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram agrupados por semelhança e seguidos de ordem cronológica de análise e de diluição assim como em ordem de etapas de tratamento (esgoto bruto, após o tratamento por sistema UASB e após o tratamento por sistema de lagoas) para melhor compreensão de suas relações. Os resultados da coleta do dia 21/05/2018 serão apresentados primeiramente, a fim de realizar uma análise conjunta em termos das concentrações de DBO e DQO, pH, turbidez e os resultados de espectroscopia. Esta análise foi denominada de “Análise descritiva conjunta”. Na sequência, serão apresentados os dados da coleta do dia 09/04/2018 com as análises de variações temporais e de diluição. Esta segunda análise foi denominada de “Análise qualitativa – aspectos temporais e de diluição”.

### 5.1 ANÁLISE DESCRITIVA CONJUNTA

Nas análises da coleta realizada no dia 21/05/2018 observou-se um decaimento na concentração de DBO, perfil que não foi observado na concentração de DQO. A tabela 3 traz o resumo das concentrações e dos índices provenientes das análises de fluorescência e absorbância de cada ponto amostrado.

Ponto	Bruto			UASB			Lagoa		
<b>DBO (mg/l)</b>	150,0			120,0			60,0		
<b>DQO (mg/l)</b>	234,5			255,3			218,4		
<b>COD (mg/l)</b>	37,4			24,5			17,9		
<b>Temperatura (° C)</b>	15,0			14,8			15,8		
<b>pH</b>	7,4			6,9			7,1		
<b>Turbidez (ntu)</b>	60,0			243,0			53,0		
Diluições	5x	10x	50x	5x	10x	50x	5x	10x	50x
<b>SUVA254 (L/mg m)</b>	1,3	1,4	1,8	1,5	1,5	2,2	1,8	1,9	2,6
<b>A285/COD (L/g)</b>	9,9	10,2	12,7	10,7	10,5	17,1	13,2	13,4	16,9
<b>FR 370 (I450 / I500)</b>	2,0	1,9	1,2	1,6	1,9	1,6	1,9	1,7	1,9

Tabela 3: Dados quantitativos dos pontos de coleta

Conforme pode ser observado nos resultados, a concentração de DBO decaiu em função das etapas de tratamento, assim como a concentração de COD, indicando que houve redução da matéria orgânica, principalmente biodegradável, durante as etapas do tratamento. Contudo, este decaimento

não foi observado em termos de concentração de DQO, cujos valores permaneceram elevados nas três etapas consideradas. A baixa temperatura ambiente durante a coleta pode ser um indicativo de que houve uma redução da eficiência de remoção de matéria orgânica no reator UASB. Contudo, eventuais variações de entrada também podem ser fatores importantes, tendo em vista que a ETE em questão recebe a descarga pontual de lodo de fossa séptica, alterando, assim, a carga de entrada. Para um monitoramento mais controlado da eficiência dos processos, seria necessário uma amostragem contínua e em maior escala, visto que, pelas coletas terem sido realizadas num mesmo período do dia, não considerou-se o tempo de detenção hidráulica de cada etapa, portanto as concentrações não são respostas diretas da etapa de tratamento anterior.

A temperatura nos pontos amostrados esteve estabilizada na faixa de  $15 \pm 1$  °C. Segundo Metcalf e Eddy (2003), temperaturas entre 25 a 35 °C são temperaturas ótimas para as atividades bacterianas, abaixo de 15 °C ocorre a inativação de bactérias produtoras de metano. A temperatura ambiente aproximada no horário da coleta, segundo registrado pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR), esteve em 4 °C, o que pode ter contribuído para que a temperatura do efluente estivesse mais baixa que o esperado, sendo também um fator limitante para a remoção da matéria orgânica considerando os processos envolvidos.

A turbidez teve maior valor na saída dos reatores UASB, característica que pôde ser observada em laboratório pela sua cor mais acinzentada do que no esgoto bruto e no efluente final. A tonalidade acinzentada é típica do esgoto fresco e a cor preta é típica do esgoto velho (FUNASA). A maior turbidez na saída dos reatores do que no esgoto bruto pode estar associada a eventuais questões operacionais dos reatores, diminuindo a retenção de sólidos em suspensão, assim como também foi observado um valor elevado de DQO.

Os valores de  $SUVA_{254}$  indicam a predominância de matéria orgânica lábil de acordo com a classificação proposta por Westerhof e Anning (2000). Os índices  $A_{285}$  (Rostan e Cellot, 1995) e FR (Westerhof e Anning, 2000) também apresentaram valores que indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone ou de origem alóctone antrópica, ou seja, com maior ocorrência de substâncias como triptofano e tirosina (proteínas). Esses índices, provenientes das análises de espectroscopia no UV-Vis e de emissão-excitação de fluorescência, tem potencial de aplicação na caracterização do esgoto doméstico, tanto de forma isolada, como de forma conjunta através da análise das matrizes de emissão-excitação de fluorescência, conforme apresentado na Figura 4.

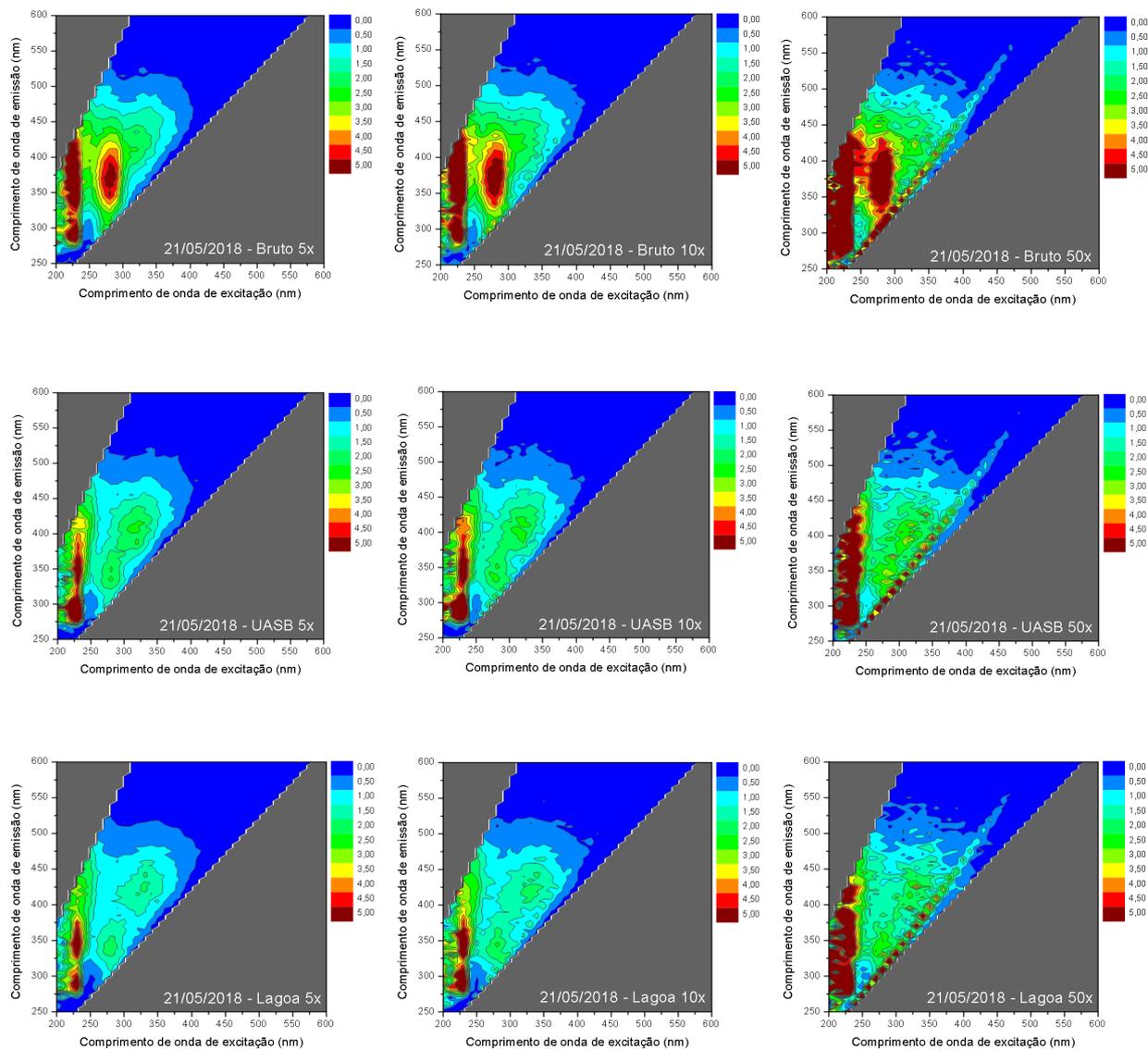


Figura 4: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – Coleta 21/05/2018

Conforme observado nos resultados das matrizes de emissão e excitação de fluorescência (Figura 4), a fração de compostos referentes à matéria orgânica lábil, representada pelos picos B, T1 e T2 das regiões I, II e IV (Chen *et al*, 2003), diminuiu no decorrer das etapas do processo de tratamento. Isso significa que compostos de mais fácil biodegradação, como proteínas, tiveram frações menores em etapas posteriores, indicando que houve redução da matéria orgânica no sistema de tratamento considerado.

Nos picos A e C, das regiões III e V, também observou-se uma diminuição de intensidade. Estes picos representam a classe de compostos orgânicos

refratários, ou seja, ácidos fúlvicos e húmicos, que são de difícil degradação necessitando de maior tempo de detenção hidráulica para que ocorram reduções de suas concentrações. Na entrada da ETE foi observada presença destes compostos, logo na saída dos reatores UASB essa intensidade já havia decaído significativamente e posterior à lagoa, no efluente final, havia pouca presença. A diminuição da presença de compostos desse tipo é um indicativo de que o processo consegue removê-los.

Complementarmente, como pode ser observado na Figura 4, foi realizado um teste para verificar a condição de preparo da amostra, no caso a diluição empregada, e possíveis alterações na intensidade dos sinais de fluorescência nas bandas analisadas. De uma forma geral, pode ser observado um aumento da intensidade do sinal de emissão-excitação de fluorescência quando do aumento da diluição empregada. Este aumento, em função das diluições aplicadas às amostras, bem como a variação temporal de análise, será analisado em detalhes na sequência, para verificar a possível interferência na dinâmica das atividades microbiológicas e, conseqüentemente, em requisitos de preparo e acondicionamento das amostras.

## 5.2 ANÁLISE QUALITATIVA – ASPECTOS TEMPORAIS E DE DILUIÇÃO

Foram escolhidas 3 diluições para analisar as amostras nas diferentes etapas do processo de tratamento. A amostra pura, sem diluição, não foi possível de ser analisada pois ultrapassava o limite máximo de detecção do espectrofotômetro. Assim, foi adotada como o menor fator a diluição de 5 vezes. Arbitariamente, optou-se pelas diluições de 10 e 50 vezes, considerando-se proporções razoáveis, em primeiro momento, para analisar a técnica de espectrofotometria. As diluições foram realizadas com água ultrapura, com diluições realizadas com a amostra filtrada no dia da coleta e mantida sob refrigeração durante o período da análise.

Complementarmente às diluições empregadas, também foi avaliada a alteração das intensidades de fluorescência considerando o tempo de armazenamento da amostra, variando de 24 horas a 28 dias de acondicionamento.

Podemos observar, nas figuras 5, 6, 7 e 8, que a caracterização do efluente através do uso das matrizes de emissão-excitação de fluorescência tem a potencialidade de separar o efluente bruto das etapas de tratamento empregadas neste caso, com diminuição das intensidades e variação dos picos predominantes entre as fases do tratamento. Ainda, os resultados indicam que esta técnica é influenciada pelas diluições aplicadas. De uma forma geral, observa-se um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da

diluição empregada, com maiores alterações nas amostras mais concentradas, ou seja, nas amostras de efluente bruto.

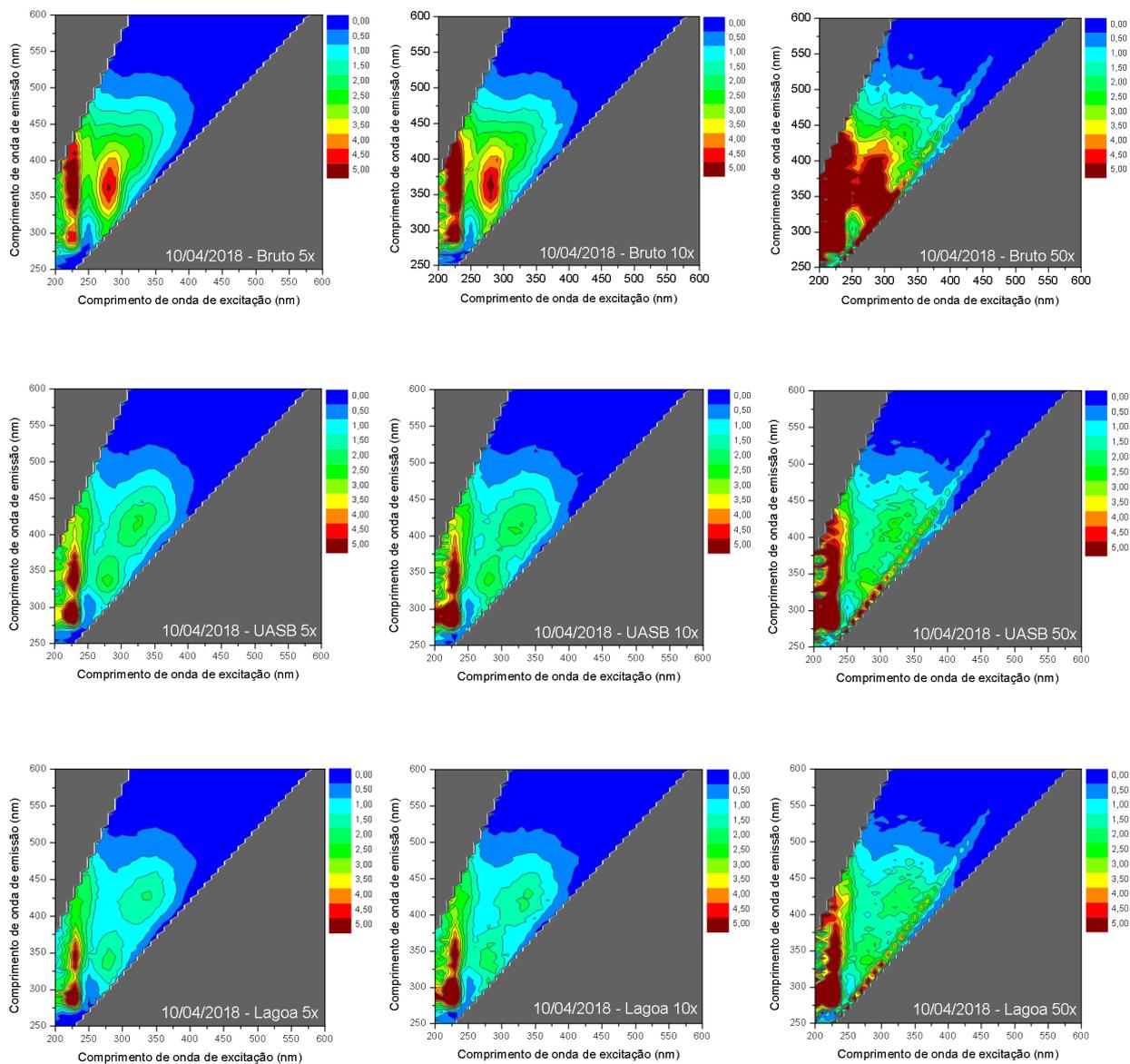


Figura 5: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 1º ensaio – Coleta 09/04/2018

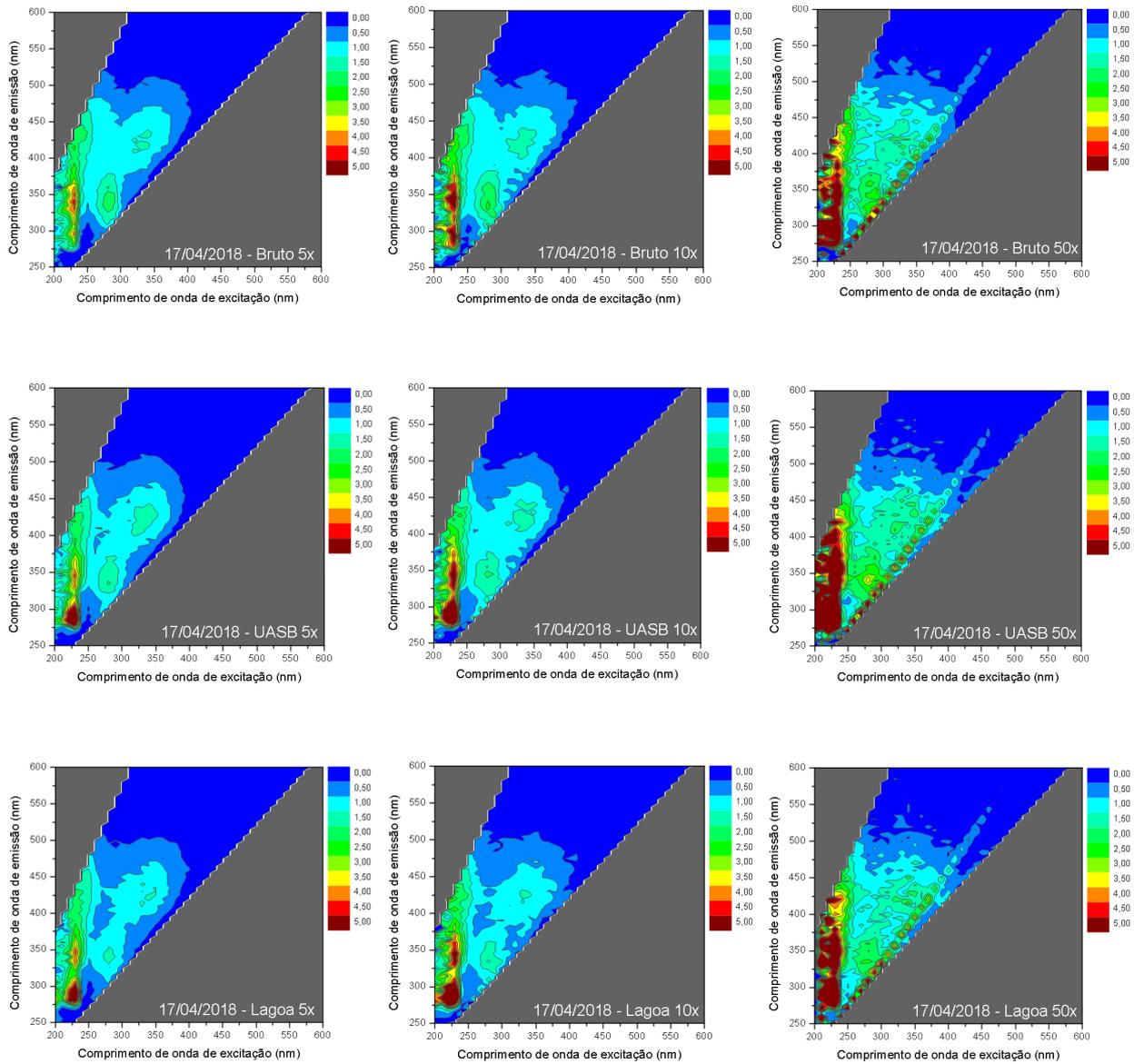


Figura 6: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 2º ensaio – Coleta 17/04/2018

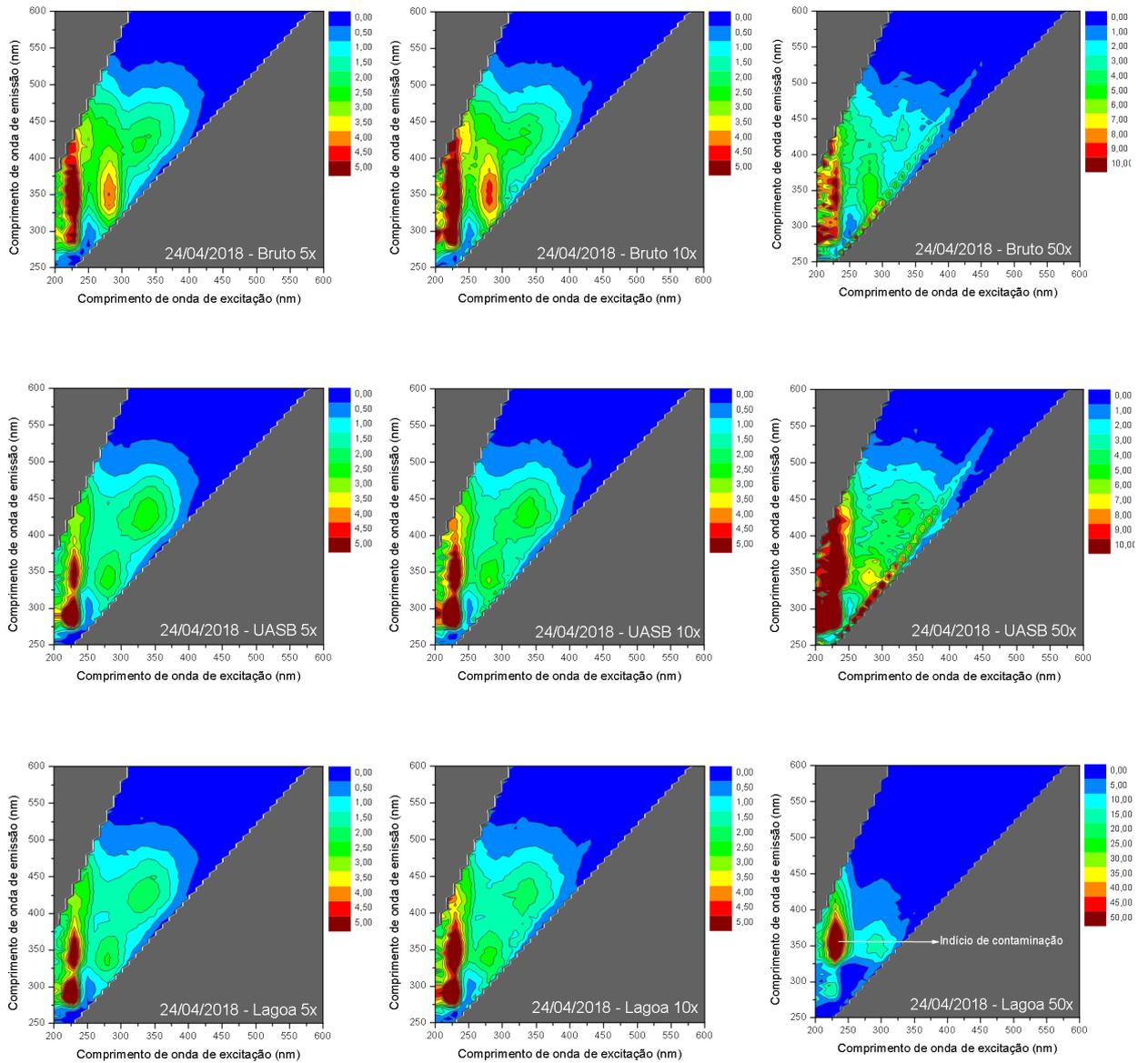


Figura 7: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 3º ensaio – Coleta 24/04/2018

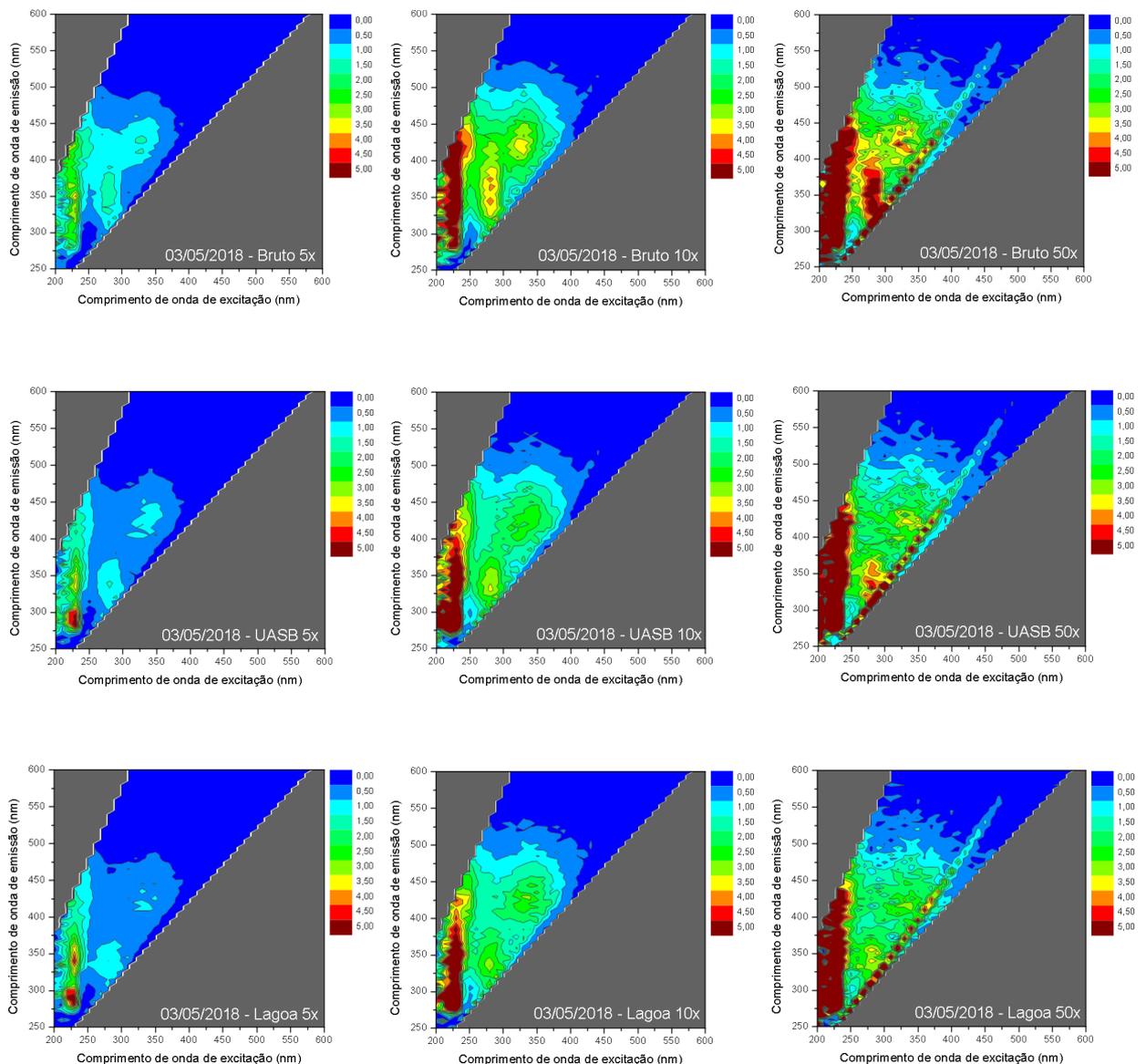


Figura 8: Matrizes de emissão-excitação de fluorescência – 4º ensaio – Coleta 03/05/2018

Analisando cada ensaio, é possível perceber que na amostra diluída 10 vezes, houve picos maiores registrados pelo espectrofotômetro do que nas amostras diluídas 5 vezes. Esse padrão foi observado em todas as análises. A fluorescência pode ser reduzida ocasionada por diversas causas, esse efeito é denominado supressão da fluorescência (VINADÉ; Maria *et al.*, 2005). A auto-supressão ocorre em concentrações mais altas, quando as próprias moléculas do analito absorvem as radiações emitidas umas das outras. Deste modo, é possível associar o aumento da intensidade dos picos em uma diluição maior

ao fato de que concentrações mais elevadas podem ocasionar inibição da radiação emitida pela própria amostra excitada, não caracterizando uma boa representação das substâncias presentes nas amostras.

Em contrapartida, nas amostras diluídas 50 vezes perde-se precisão nos resultados, ocasionado pelo acúmulo de ruídos de análise oriundos do próprio equipamento. Pela presença destes ruídos, os picos nas regiões de compostos lábeis e refratários indicaram maior presença dos mesmos nos três pontos de medição em todos os ensaios, não sendo resultados confiáveis de avaliação. Para diminuir a influência dos ruídos, uma alternativa seria diminuir a velocidade de processamento da varredura ou diminuir o intervalo de onda empregado. Contudo, mantendo-se as mesmas condições, pode-se indicar que o usuário deverá ter cautela e efetuar testes de diluição, afim de diminuir a influência de possíveis interferências da alta concentração (neste caso, diluição de 5x), bem como de não aumentar a influência de ruídos nas leituras que, quando corrigidas pelo maior fator de diluição (neste caso, 50x), pode ocasionar a perda dos dados ou dificultar a interpretação dos mesmos.

Portanto, nota-se uma influência direta na diluição escolhida para as análises de efluentes por técnicas de espectroscopia de absorvância e de fluorescência. Neste estudo, a diluição que melhor indicou os compostos reais presentes nas amostras foi a de 10 vezes, se tornando a mais confiável dentre as diluições realizadas. Entretanto, é possível que outras diluições pudessem representar melhor as características do efluente estudado e para determiná-la, precisariam ser realizados mais testes.

Vale ressaltar que, no terceiro ensaio, figura 9, houve um foco de contaminação no momento da diluição provavelmente proveniente do manuseio dos equipamentos de laboratório, pois nesta análise, houve um pico incomum entre as regiões T2 e A que indicam compostos lábeis e refratários, respectivamente, o que reforça o cuidado com o manuseio das amostras no momento das análises.

Para a análise da dinâmica das reações com variações temporais, as amostras foram armazenadas sob refrigeração, efetuando-se as diluições no momento da análise. Observando as figuras 7, 8, 9 e 10 foi possível notar, no esgoto bruto com diluição em 10 vezes, que a intensidade dos picos passou de um valor inicial (primeiro ensaio) para uma intensidade menor no segundo ensaio, voltando a crescer na terceira e quarta análise.

Em um primeiro momento, pode-se associar este comportamento à cinética de crescimento bacteriano e a dinâmica de substrato pois, por se tratar de um sistema fechado, inicialmente os microrganismos presentes na amostra estão decompondo a matéria orgânica deste meio, ocasionando em alto crescimento bacteriano através de divisão celular, o que gera um decaimento da

concentração de matéria orgânica. Com o decorrer do tempo, ocorre uma carência de nutrientes para a atividade microbiana podendo levar a morte destes microrganismos e, conseqüentemente, aumento na concentração de compostos detectados pelo espectrômetro. Este mesmo comportamento foi observado nos pontos da saída dos reatores UASB e no efluente final.

Adicionalmente, de acordo com a tabela 4, a concentração de carbono orgânico dissolvido não apresentou alteração entre os dias de análise. A diferença entre as amostras armazenadas está no ácido adicionado, ou seja, para a análise de COD a amostra é preservada com ácido para evitar que a atividade biológica continue durante o tempo de acondicionamento da amostra. Desta forma, como os protocolos para a análise de UV-vis e de fluorescência (APHA, 1998; Knapik, 2014) não indicam a preservação ácida das amostras, é recomendável que o usuário faça as leituras em um menor tempo possível, afim de se evitar alterações na amostra em função de eventuais processos biológicos que estejam ocorrendo.

Ponto	COD (mg/l)			
	09/abr	17/abr	24/abr	03/mai
<b>Bruto</b>	48,4	47,5	48,5	48,1
<b>UASB</b>	21,8	24,1	31,2	25,7
<b>Lagoa</b>	19,6	22,8	20,4	20,9

Tabela 4: Dados de Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido

Segundo Westerhoff e Anning (2000), valores de  $SUVA_{254}$  próximos de 1,2 mg/L e valores da razão FR maiores que 1,8, indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (biomassa) ou de efluentes industriais e/ou domésticos. De acordo com a tabela 5, pode-se observar que, com exceção da variação nas diluições em 50 vezes ocasionadas pelos ruídos do equipamento citados anteriormente, os valores estiveram nesta faixa caracterizando fonte autóctone de matéria orgânica, conforme esperado para efluentes.

Ponto	Diluições	SUVA <sub>254</sub> (L/mg m)				A <sub>285</sub> /COD (L/g)				FR 370 (I450 / I500)			
		09/ abr	17/ abr	24/ abr	03/m ai	09/ abr	17/ abr	24/ abr	03/m ai	09/ abr	17/ abr	24/ abr	03/m ai
Bruto	5x	1,0	1,5	1,5	0,5	7,5	11,3	11,6	4,0	1,8	2,0	1,8	1,6
	10x	1,0	1,8	1,6	1,2	7,8	14,1	12,6	9,8	1,8	1,9	2,0	1,9
	50x	1,5	2,2	1,9	0,9	11,3	16,9	14,1	7,3	2,3	1,8	1,8	2,1
UASB	5x	1,9	1,8	1,3	0,6	13,0	12,4	8,4	4,1	2,0	1,8	2,0	2,0
	10x	1,7	2,2	1,3	1,5	11,9	15,8	8,9	11,2	2,0	1,9	1,9	1,7
	50x	2,0	3,7	8,4	1,0	12,4	28,8	69,0	7,2	1,7	2,3	2,0	1,2
Lagoa	5x	1,8	1,7	1,8	0,6	12,8	12,4	12,4	4,3	2,0	2,2	1,9	1,9
	10x	1,8	1,8	1,8	1,7	12,5	13,1	11,5	12,5	1,9	1,3	2,1	2,7
	50x	1,6	4,6	6,5	0,4	10,3	34,7	56,7	1,5	2,4	2,0	2,0	2,4

**Tabela 5: Índices das análises de Espectroscopia de Absorbância e Fluorescência**

Além disso, Rostan e Cellot (1995) padronizaram que valores de  $A_{285}$  próximos de 20 L/g constituem COD essencialmente formados por ácidos fúlvicos e valores inferiores a 10 L/g indicam presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil). Deste modo, como mostrado na tabela 5, nos três pontos de coleta com diluição em 10 vezes, por ser considerada a diluição mais confiável neste estudo, os valores indicam maior predominância de matéria orgânica lábil. Esta classificação é esperada para o esgoto bruto, por se tratar de efluente recente, nas demais etapas do processo, espera-se que a decomposição remova substâncias com essa característica, porém, conforme já citado, as análises nas etapas posteriores não indicam respostas diretas das anteriores, por não terem sido considerados os tempos de detenção hidráulica de cada etapa. Cabe ressaltar que a técnica de emissão-excitação de fluorescência é uma análise qualitativa, ou seja, uma análise que resulta em um indicativo da predominância do tipo de matéria orgânica presente (refratária ou lábil), sem, necessariamente, separar ou permitir quantificar a sua composição.

## **6. ANÁLISE CRÍTICA**

Os efluentes domésticos estão diretamente ligados a aspectos de qualidade da água dos corpos hídricos. Seus lançamentos causam alterações na dinâmica de poluentes e no ecossistema presente no meio. Em termos de gestão de recursos hídricos, onde na maioria dos casos analisa-se isoladamente os aspectos quantitativos e qualitativos, torna-se necessário um planejamento adequado para avaliar estes dois aspectos em conjunto. As técnicas de espectroscopia de absorvância e emissão-excitação de fluorescência são uma boa forma de integrar as avaliações quantitativas e, com os devidos cuidados necessários ao método e análises contínuas, ajudar na otimização e melhor entendimento dos tratamentos utilizados atualmente, podendo trazer melhoria na eficiência da remoção de matéria orgânica em suas diversas formas.

## 7. CONCLUSÃO

Com as análises de espectroscopia de absorvância e de emissão-excitação de fluorescência, foi possível perceber que sua utilização trouxe muitas informações relevantes do efluente e do seu comportamento ao longo do tempo nas etapas no processo de tratamento. Foi possível caracterizar o efluente em termos da natureza do composto orgânico carbonáceo. Através da análise temporal foi possível identificar uma tendência parecida com a da cinética de crescimento bacteriano e de substrato. Além disso, o método pode viabilizar a identificação de comportamentos não esperados nas etapas do processo, auxiliando na tomada de decisão diante de alterações necessárias em cada etapa a fim de otimizá-las. Comportamentos, estes, não identificáveis em análises unicamente quantitativas de parâmetros comuns como DQO e DBO.

Entretanto, esta técnica possui fragilidades de aplicação, identificadas nas análises de variação das diluições. Para utilizar o método, é necessária a realização de testes de diluição. Pouca diluição pode ocasionar supressão da emissão de radiação das moléculas, caracterizando na não identificação das mesmas pelo espectrofotômetro e assim não sendo possível visualizá-las no meio, e diluições muito elevadas, sem que se tenha o cuidado necessário ao equipamento para a leitura desta amostra (aumento da potência ou passos de varredura), podem ocasionar ruídos, gerando aumento dos picos da matriz de emissão e excitação não condizentes com a realidade. Deste modo, notou-se para este estudo que a melhor diluição convergiu para o valor intermediário das escolhidas (5x, 10x, 50x), sendo a de 10 vezes a que melhor representou os compostos presentes nos pontos amostrados do efluente.

Diante disso, concluiu-se que a técnica de espectroscopia de absorvância e de emissão-excitação de fluorescência pode ser amplamente aplicada nas análises para desenvolvimento analítico de tratamento de efluentes se utilizada com os devidos cuidados requerentes de análises laboratoriais, respeitando as especificações de projeto das ETE's e se analisadas continuamente, sendo um método bastante satisfatório de caracterização qualitativa de compostos orgânicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9648 – **ESTUDO DE CONCEPÇÃO DE SISTEMAS DE ESGOTO SANITÁRIO**. Rio de Janeiro, ABNT, 1986.

APHA, American Public Health Association. **STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER**. Washington, 20<sup>a</sup> ed., APHA, 1998.

ARCEIVALA, S. J., **WASTEWATER TREATMENT AND DISPOSAL**. Nova Iorque, 1981.

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. **CHARACTERIZATION OF GROUNDWATER HUMIC SUBSTANCES: INFLUENCE OF SEDIMENTARY ORGANIC CARBON**. Applied Geochemistry, vol. 15, 2000.

AZEVEDO, J. C. R. **ESTUDO BIOGEOQUÍMICO DA LAGOA DOS PATOS-MS, PERTENCENTE A PLANÍCIE DE INUNDAÇÃO DO ALTO RIO PARANÁ**. Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais. Maringá, 2005.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. **ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DA ÁGUA, SOLOS E SEDIMENTOS DA LAGOA DOS PATOS**. Revista Saúde e Biologia. Mato Grosso do Sul, vol. 01, 2006.

BAETTKER, Ellen C. ; RIETOW, Julio C. ; KNAPIK, Heloise G. ; Aisse, Miguel Mansur . **EVALUATION OF COMBINED TREATMENT OF SANITARY SEWAGE AND LANDFILL LEACHATE USING BIODEGRADABILITY TESTS AND ANALYSIS**. In: IWA Water and Development Congress and Exhibition, 2017, Buenos Aires - Argentina. 2017 IWA WDCE Posters, 2017. p. 1-4.

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.** Revista Brasileira de Recursos Hídricos, vol. 18, nº 1. Curitiba, 2013.

BERTOLINO, M. **AVALIAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES DE ÁGUA DE CHUVA PROVENIENTES DE LIGAÇÕES DOMICILIARES EM SISTEMA DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO SEPARADOR ABSOLUTO.** Curitiba - Stuttgart, 2013.

CHEN, J. GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. **SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF THE STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF NATURAL ORGANIC MATTER FRACTIONS.** Chemosphere, vol. 48, 2002.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. **FLUORESCENCE EXCITATION-EMISSION MATRIX REGIONAL INTEGRATION TO QUANTIFY SPECTRA FOR DISSOLVED ORGANIC MATTER.** Environmental Science and Technology, v. 37, n. 24, p. 5701-5710, 2003.

CHERNICHARO, C. A. L. **PRINCÍPIOS DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS.** 2ª ed. Minas Gerais: UFMG, 2007.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 - **DISPÕE SOBRE A CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE ÁGUA E DIRETRIZES AMBIENTAIS PARA O SEU ENQUADRAMENTO, BEM COMO ESTABELECE AS CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES, E DÁ OUTRAS PROVIDÊNCIAS.** 2005.

COUTINHO, F. V.; MENDES, M. C. **A AVALIAÇÃO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA REMOÇÃO DE ALGAS DE EFLUENTES DE LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO.** Rio de Janeiro, 2013.

DAVIDOVICH, L. **EINSTEIN E A MECÂNICA QUÂNTICA.** Instituto de Física da UFRJ. Rio de Janeiro.

FERREIRA, E. S. et al. **INTRODUÇÃO ÀS ESPECTROSCOPIAS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA: APLICAÇÕES FARMACÊUTICAS.** Caderno de Física da UEFS. Bahia, 2014.

HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. **MEASUREMENT OF AQUATIC HUMUS CONTENT BY SPECTROSCOPIC ANALYSIS.** Water Research, vol. 34, n. 1, p. 246 – 258, 2000.

JORDÃO, E. P., PESSÔA, C. A. **TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS.** Rio de Janeiro, 4ª ed. 2005.

KNAPIK, H. G. **ORGANIC MATTER CHARACTERIZATION AND MODELLING IN POLLUTED RIVERS FOR WATER QUALITY PLANNING AND MANAGEMENT.** 2014. 318 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KNAPIK, H. G. **REFLEXÕES SOBRE MONITORAMENTO, MODELAGEM E CALIBRAÇÃO NA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS: ESTUDO DE CASO DA QUALIDADE DA ÁGUA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos. Curitiba, 2009.

KORSHIN, G. V.; LI, C.W.; BENJAMIN, M. M. **MONITORING THE PROPERTIES OF NATURAL ORGANIC MATTER THROUGH UV SPECTROSCOPY: A CONSISTENT THEORY.** Water Research, vol. 31, n. 07, p. 1787-1795, 1997.

LABEAM – UFPR, Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná. **MANUAL DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS APLICADO AO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS ASSOCIADOS A QUALIDADE DA ÁGUA EM CORPOS AQUÁTICOS.** Curitiba, 2016.

LABEAM – UFPR, Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná. **MANUAL DE PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS APLICADO AO MONITORAMENTO DE PARÂMETROS ASSOCIADOS A QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM CORPOS AQUÁTICOS.** Curitiba, 2011.

LAKOWICZ, J.R., **PRINCIPLES OF FLUORESCENCE SPECTROSCOPY**. 2<sup>a</sup> ed. 1999: Cambridge University Press. 185.

LIMA, J. R. **ESTUDO EM TEMPO REAL DA ABSORÇÃO UV-VIS E FLUORESCÊNCIA DOS FLUORÓFOROS PRESENTES EM ÓLEO VEGETAL E BIODIESEL DE SOJA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**. Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2014.

METCALF; EDDY. (2003) **WASTEWATER ENGINEERING: TREATMENT, DISPOSAL, REUSE**. McGraw-Hill, 1334 p.

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, n. 7, p. 789-800, 2006.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. **SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF HUMIC SUBSTANCES IN A TROPICAL LAKE DURING A COMPLETE HYDROLOGICAL CYCLE**. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, vol. 34, p. 608-617, 2006.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. **MOLECULAR SIZE DISTRIBUTION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF AQUATIC HUMIC SUBSTANCES**. *Analytica Chimica Acta*, vol. 337, 1997.

PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. **SPECTRAL ANALYSIS AND FINGERPRINTING FOR BIOMEDIA CHARACTERIZATION**. *Journal of Biotechnology*, vol. 113, 2004.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. **ON THE USE OF UV SPECTROSCOPY TO ASSESS DISSOLVED ORGANIC CARBON ORIGIN VARIATIONS IN THE UPPER RHÔNE RIVER**. *Aquatic Sciences*, vol. 57, n. 1, p. 70-80, 1995.

SAADI, I., BORISOVER, M., ARMON, R., LAOR, Y. (2006). **MONITORING OF EFFLUENT DOM BIODEGRADATION USING FLUORESCENCE, AND DOC MEASUREMENTS**. *Chemosphere*, 63, 530–539.

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. **DIRETRIZES PARA ELABORAÇÃO DE PROCESSOS PARA SOLICITAÇÃO DE LICENCIAMENTO AMBIENTAL.**

SANEPAR, Companhia de Saneamento do Paraná. **UNIDADE DE SERVIÇO DE ESGOTO (USEG) – DESENVOLVIMENTO OPERACIONAL.** Curitiba, 2015.

SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. **SPECTROSCOPY AND COMPOSITIONAL COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF I.H.S.S. REFERENCE AND STANDARD FULVIC AND HUMIC ACIDS OF VARIOUS ORIGINS. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT.** Vol. 81/82, 1989.

SPERLING, V. M. **PRINCÍPIOS BÁSICOS DO TRATAMENTO DE ESGOTO.** 2ª ed. Minas Gerais: UFMG, 1996.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. EI; TOURAUD. E.; BITAR, H. **TOC VERSUS UV SPECTROPHOTOMETRY FOR WASTEWATER QUALITY MONITORING.** Talanta, vol. 50, 1999.

TREVISAN, M. G., POPPI, R. J. **QUÍMICA ANALÍTICA DE PROCESSOS.** Química Nova, vol. 29, nº 5. Campinas, 2006.

VILLA, A.T. **AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE QUALIDADE DA ÁGUA DO LAGO DO PARQUE BARIGÜI: POTENCIAL DE POLUIÇÃO ORGÂNICA. CURITIBA.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) — Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2005.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. **CONCENTRATIONS AND CHARACTERISTICS OF ORGANIC CARBON IN SURFACE WATER IN ARIZONA: INFLUENCE OF URBANIZATION.** Journal of hydrology, vol. 236, p. 202-222, 2000.

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.

ZUMSTEIN, J., BUFFLE, J. **CIRCULATION OF PEDOGENIC AND AQUAGENIC ORGANIC MATTER IN AN EUTROPHIC LAKE.** *WATER RESEARCH.* Vol. 64, 1989.