

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO CONSORCIADO COM ESGOTO DOMÉSTICO EM UM
SISTEMA BIOLÓGICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

PATRÍCIA TAMBOSI REQUE

Porto Alegre

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO CONSORCIADO COM ESGOTO DOMÉSTICO EM UM
SISTEMA BIOLÓGICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**

PATRÍCIA TAMBOSI REQUE

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carla Sirtori - PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues - IPH/UFRGS

Prof. Dr. Luis Alcides Schiavo Miranda - PPGECC/UNISINOS

**Porto Alegre
2015**

*Dedico este trabalho
à minha mãe Lúcia
e ao meu pai Renato*

*A utopia está lá no horizonte.
Aproximo-me dois passos, ela se afasta dois passos.
Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos.
Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei.
Para que serve a utopia?
Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar*

Eduardo Galeano

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Lúcia e Renato por sempre incentivar meus estudos e ao meu irmão Tiago pelos momentos de descontração.

Agradeço ao Adriano por seu amor e motivação durante esta etapa.

Ao meu orientador Luiz Olinto Monteggia pela orientação, pelos ensinamentos, pelo incentivo na realização deste trabalho e pela amizade construída durante este tempo.

Agradeço à minha colega Beatriz por ter iniciado o cultivo das macrófitas nos leitos de banhados e pela ajuda com as coletas e análises das amostras. Aos demais colegas Júnior, Nestor, Felipe, Maria Cristina, Eddie e Luis Carlos pela ajuda com as análises, pela amizade e pelas discussões sobre tratamentos biológicos de efluentes. Às bolsistas de iniciação científica Vanessa, Eduarda e Renata, pela ajuda com a realização das análises.

Agradeço ao Instituto de Química da UFRGS pela disponibilidade dos espectrofotômetros para realização das análises de absorbância e fluorescência.

Agradeço à Companhia Riograndense de Saneamento CORSAN, por disponibilizar o espaço e efluente para implantação e operação da planta piloto de tratamento, e pelo lodo ativado para realização dos ensaios respirométricos.

Agradeço aos professores e servidores do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.

Agradeço à CAPES pelo financiamento do projeto de pesquisa e concessão da bolsa de estudos para a realização deste trabalho.

RESUMO

O líquido denominado “lixiviado”, formado pela disposição de resíduos em aterros sanitários e lixões, apresenta composição complexa, dada principalmente pela presença de compostos orgânicos extremamente recalcitrantes. O tratamento consorciado deste efluente com esgotos domésticos em ETE's municipais carece de estudos, tendo em vista que são líquidos com características diferentes. Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um processo biológico de tratamento de efluentes, composto por 3 sistemas de banhados construídos (B1, B2 e B3) operados em paralelo, tratando a combinação de esgoto doméstico (90%) + lixiviado de aterro sanitário (10%), no que diz respeito a remoção de matéria orgânica de lenta degradação. Cada sistema foi composto por 4 leitos cultivados com as macrófitas emergentes *Luziola peruviana* e *Typha latifolia*, recebendo afluente proveniente de diferentes níveis de pré-tratamento, nomeadamente: B1 - processo biológico anaeróbio (UASB) seguido de aeróbio (CBR); B2 - processo biológico anaeróbio (UASB) e B3 - sem prévio tratamento. Para tal, além das análises da matéria orgânica pelos parâmetros não específicos, foi também empregada análise de absorvância e fluorescência para analisar a presença de substâncias húmicas e o uso da respirometria para avaliação da DQO lentamente biodegradável. As eficiências médias de remoção dos sistemas B1, B2 e B3 foi de 97,4, 96,1 e 96,6 % para DBO₅, 66,9, 70,9 e 80,6% para DQO_T, 61,9, 69 e 62,8 % para DQO_{Fil} e de 60,3, 72,8 e 72 % para COT, respectivamente. A avaliação destes parâmetros permitiu inferir que o nível de pré-tratamento não influenciou na eficiência de remoção pelos sistemas de banhados. Os espectros de absorvância foram marcados por maior absorvância na região $\lambda < 400$ nm, com diminuição progressiva até 700 nm. A aplicação de coeficientes de absorvância indicaram a predominância de matéria orgânica dissolvida proveniente de esgoto doméstico, com pouca influência de SH's. Nos espectros de emissão de fluorescência, o aparecimento de bandas na região de 450 nm indicou a presença de substâncias húmicas no afluente e efluente do sistema de banhados construídos, sem diferença significativa entre a intensidade de fluorescência emitida em 450 nm nas amostras analisadas, indicando que a substância em questão passou pelo tratamento sem ser degradada. Os resultados observados pela análise de fluorescência sincronizada do B1 apresentaram contribuição positiva do pré-tratamento (menor concentração de DQO_{Fil}) para o desempenho do banhado, devido a menor presença de ácidos húmicos no efluente.

Palavras-chave: Lixiviado de Aterro Sanitário, Esgoto Sanitário, Tratamento consorciado, Banhados Construídos, Substâncias Húmicas, Fluorescência, Absorbância.

ABSTRACT

The liquid known as "leachate", produced by the disposal of waste in landfills and dumps, has a complex composition, characterized mainly by the presence of recalcitrant organic compounds. Currently, there is a lack of knowledge regarding the co-treatment of leachate with municipal wastewater in WWTP's, considering that these are effluents with different characteristics. This study evaluated the performance of a biological treatment process of wastewater consisting of 3 constructed wetlands systems (B1, B2 and B3), operated in parallel, treating a combination of domestic sewage (90%) + landfill leachate (10 %). Each system was comprised of four beds cultured with emerging macrophytes *Luziola peruviana* and *Typha latifolia* receiving affluent from different levels of pre-treatment, namely: B1 - anaerobic biological process (UASB) followed by aerobic biological process (CBR); B2 - anaerobic biological process (UASB). B3 received the untreated effluents. The content of organic matter and humic substances was analyzed by non-specific parameters, absorbance and fluorescence methods. Respirometry test were conducted to evaluate the content of slowly biodegradable COD. The average removal efficiencies of systems B1, B2 and B3 was of 97.4, 96.1 and 96.6% for BOD₅, 66.9, 70.9 and 80.6% for COD_T, 61.9, 69 and 62.8% for COD_{Fil} and 60.3, 72.8 and 72% of TOC, respectively. The evaluation of these parameters allowed to infer that the level of pre-treatment did not influenced the removal efficiency by wetland systems. Absorbance spectra were marked by greater absorbance in the region $\lambda = <400$ nm with progressive decrease up to 700 nm. Absorptivity coefficients indicated the predominance of domestic sewage, with little influence of SH's. In the fluorescence emission spectra, the appearance of bands in the 450 nm region indicated the presence of humic substances in the influent and effluent of the constructed wetland systems without a significant. This indicates that the substance in question went through the treatment without being degraded. The results obtained by synchronous fluorescence analysis showed a positive contribution of the B1 pretreatment (lowest concentration DQO_{Fil}) to the observed performance due to less presence of humic acids in the effluent. The authors did not have success during evaluation of the slowly biodegradable COD using the method proposed before.

Keywords: Leachate Landfill, Sewage, co-treatment, Constructed Wetlands, Humic Substances, Fluorescence, Absorbance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FASES DO CRESCIMENTO BACTERIANO	6
FIGURA 2 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS	9
FIGURA 3 – DECOMPOSIÇÃO DA DQO EM VARIVÁVEIS DO MODELO ASM1	11
FIGURA 4 - FRACIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES	12
FIGURA 5 - FRACIONAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA AFLUENTE EXPRESSA EM DQO.....	12
FIGURA 6 – EFEITO SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, APÓS A ADIÇÃO AO LODO ATIVADO DE UMA DETERMINADA QUANTIDADE DE SUBSTRATO.....	19
FIGURA 7 - RESPIROGRAMA RELATIVO À OXIDAÇÃO DO SUBSTRATO	20
FIGURA 8 – RESPIROGRAMA	22
FIGURA 9 - MODELO DE TABASARAN PARA A EVOLUÇÃO BIOQUÍMICA DO ATERRO SANITÁRIO.....	24
FIGURA 10 - BANHADO CONSTRUÍDO DE FLUXO HORIZONTAL OU HORIZONTAL SUPERFICIAL.....	39
FIGURA 11 - BANHADO CONSTRUÍDO DE FLUXO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL.....	39
FIGURA 12 - BANHADO CONSTRUÍDO DE FLUXO VERTICAL.....	40
FIGURA 13 - COMUNIDADE VEGETAL E GRUPOS ECOLÓGICOS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS.....	42
FIGURA 14 - ESTRUTURA MOLECULAR DE UM ÁCIDO HÚMICO CONFORME JONES E BRYAN (1998).....	48
FIGURA 15 – TRANSIÇÃO ELETRÔNICA NA FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	50
FIGURA 16 – GRUPOS CROMÓFOROS PRESENTES NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	55
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DA ESTAÇÃO PILOTO DO IPH/UFRGS INSTALADO NA ETE CANOAS	59
FIGURA 18 - UNIDADES EXPERIMENTAIS DA ESTAÇÃO PILOTO DO IPH/UFRGS NA ETE CANOAS	60
FIGURA 19 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE CADA SEQUÊNCIA DE BANHADOS, SENDO OS DOIS PRIMEIROS DE FLUXO VERTICAL E OS DOIS ÚLTIMOS DE FLUXO SUBSUPERFICIAL HORIZONTAL	62
FIGURA 20 - À ESQUERDA: BANHADO CULTIVADO COM <i>LUZIOLA PERUVIANA</i> . À DIREITA, BANHADO CULTIVADO COM <i>TYPHA LATIFOLIA</i> . DATA DO REGISTRO: 04/12/2014	64
FIGURA 21 – ESQUEMA DOS PARÂMETROS APRESENTADOS EM UM GRÁFICO DO TIPO BOX-PLOT	69
FIGURA 22 – EQUIPAMENTO DE MEDIDA RESPIROMÉTRICA, ENSAIO EM EXECUÇÃO: (1) OXÍMETRO MODELO YSI 52; (2) COMPRESSOR DE AR; (3) AGITADOR MAGNÉTICO; (4) REATOR	70
FIGURA 23 – TANQUE DE AERAÇÃO DA ETE CANOAS E PONTO DE COLETA DE LODO ATIVADO.....	72
FIGURA 24 – À ESQUERDA: ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS; À DIREITA: ESPECTROFOTÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	75
FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO EM BOXPLOT DA DBO_5 NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS APÓS A ADIÇÃO DE LIXIVIADO. PERÍODO CORRESPONDENTE: 26/06/2014 À 29/01/2015.....	78
FIGURA 26 - EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO DE DBO_5 NOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS B1, B2 E B3	79
FIGURA 27 – REPRESENTAÇÃO EM BOXPLOT DA DQO_{TOTAL} NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS APÓS A ADIÇÃO DE LIXIVIADO. PERÍODO CORRESPONDENTE: 26/06/2014 À 29/01/2015	81
FIGURA 28 - EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO DE DQO_T NOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS B1, B2 E B3	82
FIGURA 29 – MÉDIAS MENSIS DE CARGAS ORGÂNICAS APLICADAS E RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO PARA O B1	83
FIGURA 30 - MÉDIAS MENSIS DE CARGAS ORGÂNICAS APLICADAS E RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO PARA O B2	84
FIGURA 31 - MÉDIAS MENSIS DE CARGAS ORGÂNICAS APLICADAS E RESPECTIVAS EFICIÊNCIAS MÉDIAS DE REMOÇÃO PARA O B3	85
FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO EM BOXPLOT DA DQO_{FIL} NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS APÓS A ADIÇÃO DE LIXIVIADO. PERÍODO CORRESPONDENTE: 24/07/2014 À 29/01/2015.....	86

FIGURA 33 - EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO DE DQO_{Fil} NOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS B1, B2 E B3	87
FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO EM BOXPLOT DA CONCENTRAÇÃO DE COT NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS. PERÍODO CORRESPONDENTE: 31/07/2014 À 29/01/2015	89
FIGURA 35 - EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO DE COT NOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS B1, B2 E B3	90
FIGURA 36 – ESPECTRO UV-VIS PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX COLETADAS NO DIA 08/01/2015	91
FIGURA 37 – CORRELAÇÃO ENTRE ABSORBÂNCIA EM 254 NM E CONCENTRAÇÃO DE COT (MGL^{-1})	95
FIGURA 38 – CORRELAÇÃO ENTRE ABSORBÂNCIA EM 254NM E COR VERDADEIRA (MGL^{-1} PT-Co).....	95
FIGURA 39 – ESPECTROS DE EMISSÃO COM λ_{exc} EM 370 NM PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX COLETADAS NO DIA 29/01/2015.....	97
FIGURA 40 – MÉDIA DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EM $\lambda = 370$ NM PARA AS AMOSTRAS B1, B2. B3, CBR, UASB1 E EB/LIX (N=6)	98
FIGURA 41 - MÉDIA DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EM $\lambda = 450$ NM PARA AS AMOSTRAS B1, B2. B3, CBR, UASB1 E EB/LIX (N=6)	99
FIGURA 42 – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE EMISSÃO SINCRONIZADA PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX COLETADAS NO DIA 29/01/2015.....	102
FIGURA 43 – REGIÕES ESPECTRAIS A, B, C E D NOS ESPECTROS SINCRONIZADOS DE B1 E CBR	103
FIGURA 44 – RESPIROGRAMA OBTIDO PARA ENSAIO COM EFLUENTE UASB1 (22/01/2015).....	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS BRASILEIROS	26
TABELA 2 - RESUMO DE CONCLUSÕES DE ALGUMAS PESQUISAS SOBRE TRATAMENTO CONJUNTO DE LIXIVIADO E ESGOTOS DESENVOLVIDAS PELO PROGRAMA PROSAB (2009)	34
TABELA 3 – DINÂMICA DA REMOÇÃO DE POLUENTES EM SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	37
TABELA 4 – DINÂMICA DE ALTERAÇÕES EM SISTEMAS DE BANHADOS DEVIDO ÀS CONDIÇÕES CLIMÁTICAS	38
TABELA 5 - PRINCIPAIS FUNÇÕES DAS MACRÓFITAS EM BANHADOS ARTIFICIAIS	42
TABELA 6 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS ANALISADOS NO PRESENTE ESTUDO	66
TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO PROVENIENTE DO ATERRO SANITÁRIO GUAJUVIRAS, CANOAS, RS	67
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO PROVENIENTE DA CAIXA DE AREIA DA ETE CANOAS, RS	68
TABELA 9 – COMPONENTES CONSTITUINTES DO RESPIRÔMETRO	72
TABELA 10 – NOMENCLATURA UTILIZADA PARA AFLUENTES E EFLUENTES AO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	76
TABELA 11 – VAZÕES MÉDIAS DE AFLUENTE E EFLUENTE AOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS E ESTIMATIVA DA EVAPOTRANSPIRAÇÃO. PERÍODO CORRESPONDENTE: 26/06/2014 À 29/01/2015	77
TABELA 12 – MÉDIA, DESVIO-PADRÃO (DP) E NÚMERO DE AMOSTRAS (N) DA CONCENTRAÇÃO DE DBO (MGL ⁻¹) NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS.....	78
TABELA 13 – MÉDIA, DESVIO-PADRÃO (DP) E NÚMERO DE AMOSTRAS (N) DA CONCENTRAÇÃO DE DQO _T (MGL ⁻¹) NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	81
TABELA 14 – MÉDIA, DESVIO-PADRÃO (DP) E NÚMERO DE AMOSTRAS (N) DA CONCENTRAÇÃO DE DQO _{FIL} (MGL ⁻¹) NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	86
TABELA 15 – COMPARATIVO ENTRE AS MÉDIAS DE DQO TOTAL, FILTRADA E PARTICULADA AFLUENTE E EFLUENTE AOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	87
TABELA 16 – RELAÇÕES DBO ₅ /DQO _T NO AFLUENTE E EFLUENTE AOS SISTEMAS DE BANHADOS CONSTRUÍDOS	88
TABELA 17 - MÉDIA, DESVIO-PADRÃO (DP) E NÚMERO DE AMOSTRAS (N) DA CONCENTRAÇÃO DE COT (MGL ⁻¹) NO SISTEMA DE BANHADOS CONSTRUÍDOS.....	89
TABELA 18 – COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX E ESTIMATIVA DA AROMATICIDADE (N=6 PARA AS RAZÕES E ₂₅₄ /E ₄₃₆ , E ₄₆₅ /E ₆₆₅ E AROM. (%); N=1 PARA SUVA ₂₄₅ E A ₂₈₅ /COD).....	92
TABELA 19 – MÉDIA E DESVIO-PADRÃO (±) DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EM 450 NM (IF ₄₅₀), 500 NM (IF ₅₀₀) E DA FR (IF ₄₅₀ /IF ₅₀₀) DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA COM λ _{EXC} EM 370 NM PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX (N=6).....	100
TABELA 20 – MÉDIAS E DP (DESVIO-PADRÃO) DOS COMPRIMENTOS DE ONDA (NM) DE MÁXIMA INTESIDADE EMITIDA (PW), DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA COM λ _{EXC} EM 370 NM, PARA AS AMOSTRAS B1, B2, B3, CBR, UASB1 E EB/LIX.....	101
TABELA 21 – RESUMOS DAS RELAÇÕES F/M, TCO _{MÁX} E TCO _{END} DOS ENSAIOS RESPIROMÉTRICOS REALIZADOS	106

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

μ	Micro
λ	Comprimento de onda
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
π	pi
Δt	Variação do tempo
$\Delta \lambda$	Variação do comprimento de onda
A	Absorbância
AGV's	Ácidos graxos voláteis
AH	Ácido húmico
AF	Ácido fúlvico
ASM1	Activated Sludge Model nº 1
ASM2	Activated Sludge Model nº 2
ASM3	Activated Sludge Model nº 3
B1	Sistema de Banhado Construído nº 1
B2	Sistema de Banhado Construído nº 2
B3	Sistema de Banhado Construído nº 3
BTEX	Hidrocarbonetos voláteis (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno)
CBR	Contactador biológico rotatório
Cd	Cádmio
CH ₄	Gás metano
cm	centímetros
CO ₂	Gás carbônico
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
COOH	Ácido Carboxílico
Cr	Cromo
CT	Coliformes termotolerantes
Cu	Cobre
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio exercida em 5 dias
DBO ₂₀	Demanda bioquímica de oxigênio exercida em 20 dias
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _{Fil}	Demanda química de oxigênio filtrada em membrana de porosidade de 1,2 μ m
DQO _T	Demanda química de oxigênio total
DQO _{0,45μm}}	Demanda química de oxigênio filtrada em membrana de porosidade de 0,45 μ m
DQO _{1,2μm}}	Demanda química de oxigênio filtrada em membrana de porosidade de 1,2 μ m

DQO _{LB}	Demanda química de oxigênio lentamente biodegradável
DQO _{RB}	Demanda química de oxigênio rapidamente biodegradável
EB/LIX	Mistura de esgoto bruto e lixiviado afluente ao reator UASB2 e o Sistema de Banhados Construídos B3
ETE	Estação de tratamento de efluentes
F	Fluorescência
F/M	Food to Microorganism
Fe	Ferro
FH	Fluxo horizontal
f _p	Fração da biomassa produtora de matéria orgânica particulada
FR	Intensidade de fluorescência emitida
FS	Fluxo superficial
FSS	Fluxo subsuperficial
FV	Fluxo vertical
g	Gramas
h	Hora
H ₂	Gás hidrogênio
ha	Hectare
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
IF	Intensidade de Fluorescência
IPH	Instituto de Pesquisas Hidráulicas
kg	Quilograma
KOH	Hidróxido de potássio
L	Litro
m	Metro
mm	Milímetro
mg	Miligrama
m ³	Metro cúbico
MEE	Matriz excitação-emissão
Mn	Manganês
MO	Matéria orgânica
MOD	Matéria orgânica dissolvida
N	Nitrogênio
N ₂	Nitrogênio gasoso
NAT	Nitrogênio amoniacal total
NH ₃	Amônia
NH ₄ ⁺	Íon amonio
N-NH ₃	Nitrogênio amoniacal
NMP	Número mais provável
NTK	Nitrogênio total kjeldahl
O ₂	Oxigênio gasoso
OD	Oxigênio dissolvido

OD _{inf}	Limite inferior de oxigênio dissolvido
OD _{sup}	Limite superior de oxigênio dissolvido
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCB's	Bifenilos policlorados
pH	Potencial hidrogeniônico
PO ₄	Ortofosfato
Q	Vazão
S	Fração de DQO solúvel
SH	Substância húmica
SHA	Substância húmica aquática
SD	Sólidos dissolvidos
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
sem	Semana
S _I	Fração de DQO inerte solúvel
S ₀	Concentração de matéria orgânica aplicada ao reator
S _s	Fração de DQO rapidamente biodegradável
SS	Sólidos suspensos
SST	Sólidos suspensos totais
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
SSVTA	Sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração
SUVA ₂₅₄	Absorbância ultravioleta específica
SVT	Sólidos voláteis totais
TCO	Taxa de consumo de oxigênio
TDH	Tempo de detenção hidráulico
UV/VIS	Ultravioleta e visível
UASB	Reator Aneróbio de Fluxo Ascendente
UASB1	Reator UASB nº1
UASB2	Reator UASB nº2
V	Volume
X	Fração de DQO particulada
X _I	Fração de DQO inerte particulada
X _P	Fração de DQO produzida na decomposição da biomassa
X _S	Fração de DQO lentamente biodegradável
Y	Coefficiente de síntese celular
Zn	Zinco

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo Geral	3
2.2	Objetivos Específicos	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	Introdução ao Tratamento de Esgoto	4
3.2	Microrganismos e Tratamentos Aeróbios	5
3.2.1	Metabolismo Bacteriano Oxidativo	5
3.2.2	Tratamento Aeróbio	7
3.3	Matéria Orgânica na Água Residuária e suas Frações	11
3.3.1	Métodos de Fracionamento da Matéria Orgânica em efluentes	13
3.4	Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) e Respirimetria	16
3.4.1	Respirômetros Fechados	17
3.4.2	Respirômetros Abertos	17
3.4.2	Medidas Respirométricas	20
3.4.4	Fracionamento da Matéria Orgânica na água por Respirimetria	21
3.5	Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos	23
3.5.1	Características do Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos	25
3.5.2	Tratamento de Lixiviados	32
3.5.3	Tratamento Conjunto de Lixiviados e Esgotos Sanitários em ETE's Municipais	33
3.6	Banhados Construídos	36
3.6.1	Classificação dos Banhados	38
3.6.2	Plantas e Material Filtrante (recheio) Utilizados nos Banhados	41
3.6.3	Tratamento de Lixiviados em Banhados Construídos	43
3.7	Espectrofotometria de Fluorescência e Espectrofotometria UV/VIS na Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida	45
3.7.1	Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) na água	45
3.7.2	Substâncias Húmicas	46
3.7.3	Espectroscopia de Fluorescência	49
3.7.4	Espectrofotometria de Absorbância na Região do UV/VIS	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	Localização da Área de Estudo	58
4.2	Descrição do Experimento e Coleta de Amostras	58
4.3	Características das Unidades Experimentais	60
4.3.1	Tanques Pulmão	61
4.3.2	Reatores UASB (anaeróbios híbridos)	61
4.3.3	Contactador Biológico Rotatório	62
4.3.4	Banhados Construídos	62
4.4	Análises Físicas e Químicas	65
4.4.1	Efluente lixiviado utilizado	66
4.4.2	Caracterização do esgoto bruto	67
4.4.3	Cálculos de eficiência de remoção pelos banhados construídos	68
4.4.4	Avaliação estatística	69
4.5	Ensaio de Respirimetria	70
4.5.1	Respirômetro	70
4.5.2	Descrição do Teste	72

4.6 espectroscopia de Fluorescência e Espectrofotometria UV/VIS	75
5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	76
5.1 Evapotranspiração.....	76
5.2 Matéria Orgânica.....	77
5.2.1 DBO	78
5.2.2 DQO Total e DQO Filtrada.....	80
5.2.3 COT.....	89
5.3 Espectrofotometria	91
5.3.1 Absorbância	91
5.3.2 Fluorescência	96
5.4 Ensaio Respiratório	105
6 ANÁLISE FINAL DOS RESULTADOS	108
7 CONCLUSÕES	112
8 RECOMENDAÇÕES	114
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuárias urbanas e industriais tem se tornado de grande importância por ser, cada vez mais, exigido uma melhor qualidade dos efluentes que são lançados no ambiente. O lançamento de efluentes com quantidades elevadas de poluentes pode causar sérios problemas nos corpos receptores, tais como o consumo de oxigênio, eutrofização e toxicidade aos organismos aquáticos.

Para que ocorra a redução do impacto causado pelos efluentes é necessário que sejam aplicados métodos eficientes de tratamento, de forma criteriosa.

O tratamento combinado de lixiviado de resíduos sólidos urbanos com esgotos domésticos em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), tem sido objeto de estudos. O que se pretende analisar nestes casos, é a eficiência da ETE que trata esgoto doméstico em realizar o tratamento, de forma adequada, do lixiviado de resíduos sólidos urbanos, uma vez que este último apresenta características diferentes dos esgotos sanitários.

Projetos de ETE's municipais levam em consideração inúmeros dados sobre as características físicas, químicas e biológicas dos esgotos sanitários, intensamente e exaustivamente encontrados na literatura. Mas pouco se sabe sobre o lixiviado de aterro sanitário.

Sabe-se que os lixiviados apresentam algumas características principais: elevada concentração de matéria orgânica recalcitrante e nitrogênio amoniacal, devido ao processo de formação deste efluente nos aterros. A determinação da matéria orgânica presente nos lixiviados pode não apresentar dados confiáveis em termos de DQO, DBO e COT, uma vez que nestes testes não é possível identificar qual o tipo de matéria orgânica que está presente e nem qual a fração desta matéria que está sendo, ou não, removida em estações de tratamento.

Dentro deste escopo, a determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO), pode fornecer dados sobre as frações da matéria orgânica em efluentes, em termos de DQO rapidamente biodegradável e DQO lentamente biodegradável. Neste teste é possível verificar a inibição ou não da atividade de respiração promovida pelas bactérias aeróbias em tratamentos biológicos, agentes principais em tratamentos por lodos ativados.

A recalcitrância dos lixiviados está relacionada com a matéria orgânica de difícil degradação, que perdura no ambiente por mais tempo. Em aterros sanitários, pode ocorrer ainda a amplificação destas características, dado o processo de formação destas substâncias nos aterros. As substâncias húmicas fazem parte da matéria orgânica de difícil degradação e alto peso molecular encontrada em lixiviados de aterros sanitários. São ácidos de coloração escura,

tanto alifáticos quanto aromáticos, quimicamente complexos, hidrofílicos e com alto peso molecular (DI BERNANDO e DANTAS, 2005), sendo sua estrutura pouco definida. A presença destas substâncias em corpos hídricos pode contribuir para a complexação de metais pesados como Mn, Pb e Fe, dificultando sua remoção, especiação e toxicidade, assim como contribuir para a solubilização e adsorção de poluentes hidrofóbicos (KANG et al., 2002). A presença de substâncias húmicas também pode resultar na redução da eficiência do processo de desinfecção em processos de tratamento de água para consumo humano (CONSTANTINO, 2008).

A espectrofotometria de absorvância UV-VIS e fluorescência molecular podem fornecer informações sobre a estrutura das cadeias carbônicas presentes na matéria orgânica dissolvida.

Propos-se então, na presente pesquisa, utilizar métodos de fácil e rápida execução para determinar a natureza da matéria orgânica presente em efluentes, com métodos que permitiriam a sua aplicação em Estações Municipais de Tratamento de Efluentes que tratem também lixiviados de aterros sanitários, dentro das condições e realidade brasileiras. Nesta pesquisa foi avaliado o processo de banhados construídos para o tratamento de esgoto doméstico e lixiviado de aterro sanitário, no que diz respeito à dinâmica de poluentes de lenta degradação no sistema. O presente trabalho, portanto, apresenta métodos que podem auxiliar projetistas na tomada de decisões quanto à concepção e operação de estações de tratamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção da matéria orgânica lentamente biodegradável presente em lixiviado de aterro sanitário, em um sistema de banhados construídos, tratando a combinação de esgoto sanitário e lixiviado de resíduos sólidos urbanos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a remoção de matéria orgânica no tratamento de lixiviado de aterro sanitário consorciado com esgoto doméstico no sistema piloto de tratamento;
- Estimar a fração de matéria orgânica lentamente biodegradável (DQO_{LB}) no afluente e efluente do sistema de banhados construídos;
- Avaliar a presença de substâncias húmicas no efluente do sistema de banhados construídos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 INTRODUÇÃO AO TRATAMENTO DE ESGOTO

Dada a sua grande utilização em diversas atividades atreladas à sobrevivência humana, a água passa a ter sua qualidade deteriorada continuamente. Os múltiplos usos da água, em especial para abastecimento humano, industrial, irrigação agrícola, atividades de lazer e recreação, fazem com que a água que foi utilizada nestes processos carregue em sua composição uma grande quantidade de substâncias indesejáveis, que devem ser removidas antes de serem lançadas em seu destino final. O esgoto, termo designado para a água que após a utilização humana passa a ter suas características naturais alteradas, é tratado em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) no intuito de alcançar padrões de qualidade mínimos para voltar ao ciclo da água na natureza.

O esgoto doméstico é constituído basicamente por 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, assim como os microrganismos (VON SPERLING, 1997).

O tratamento de esgotos compreende diversos processos que podem ser físicos, químicos ou biológicos. No que diz respeito aos processos físicos, estes tem como função remover substâncias fisicamente separáveis dos líquidos ou que não se encontram dissolvidas, como é o caso de sólidos grosseiros, sedimentáveis e flutuantes. Também caracteriza processo físico qualquer processo em que há predominância de algum fenômeno físico, como é o caso da remoção de umidade de lodo, por exemplo.

Processo químico é aquele que requer a adição de algum produto químico, e é utilizado quando processos físicos ou biológicos não atuam eficientemente nas características que se deseja reduzir ou remover, ou que podem ter sua eficiência melhorada. São exemplos a cloração, correção do pH, coagulação e floculação.

Já os processos biológicos de tratamento são os que dependem da ação de microrganismos presentes nos esgotos. Estes processos procuram reproduzir em reatores os fenômenos biológicos observados na natureza, condicionando-os em área e tempo economicamente justificáveis. Os tratamentos biológicos podem ser classificados em aeróbios, anaeróbios e anóxicos.

3.2 MICRORGANISMOS E TRATAMENTOS AERÓBIOS

3.2.1 Metabolismo Bacteriano Oxidativo

Dentre outros microrganismos, pode-se dizer que as bactérias são os agentes principais dos tratamentos biológicos de efluentes, sendo responsáveis pela oxidação da matéria orgânica e nitrogênio presentes no esgotos.

Dependendo do tipo de microrganismo, a fonte material para a síntese de novas células pode ser material orgânico, no caso de microrganismos heterotróficos, ou dióxido de carbono (CO_2), no caso de microrganismos autotróficos. O metabolismo bacteriano realizado por microrganismos heterotróficos em um ambiente aeróbio é designado de respiração aeróbia.

Bactérias heterotróficas consomem matéria orgânica, tendo como resultado final energia, gás carbônico, água e novas células. Essas bactérias tem um crescimento muito rápido e eficiente, se agregando em flocos, de modo que enquanto houver matéria orgânica e oxigênio dissolvido, elas prevalecem sobre as autotróficas (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

As bactérias autotróficas não são capazes de utilizar como fonte de carbono a matéria orgânica, usando então o CO_2 dissolvido na água, como fonte para suas funções vitais. Para poder processar esse carbono, é necessário energia, que provém da oxidação do nitrogênio amoniacal (NH_3), já presente nos esgotos sanitários e também gerados pela digestão de material orgânico nitrogenado pelas heterotróficas, como as proteínas, por exemplo.

O metabolismo bacteriano se refere à utilização de substrato pelos microrganismos. Parte do material orgânico metabolizado é transformado quimicamente em produtos finais estáveis, num processo que é acompanhado pela liberação de energia. A transformação química do material orgânico é chamado de catabolismo ou dissimilação. O anabolismo é o processo que ocorre simultaneamente ao catabolismo, e trata-se do processo de assimilação ou síntese de novas células (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Os processos de anabolismo e catabolismo são interdependentes, ou seja, para que ocorra o anabolismo é necessário o catabolismo, pois a realização do anabolismo requer energia, e o microrganismo a obtém através da oxidação catabólica. Já sem anabolismo a manutenção da vida dos microrganismos e, conseqüentemente, o próprio metabolismo desses seria impossível (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

A realização do processo de catabolismo e de anabolismo podem ser mensuráveis. A oxidação de material orgânico causa consumo de oxigênio dissolvido na água e este consumo pode ser determinado experimentalmente. Já a síntese de novas células bacterianas causadas

pelo anabolismo pode ser medida através da determinação de sólidos voláteis em suspensão (VAN HAANDEL e CATUNDA, 1983).

Pesquisas indicam que no metabolismo da matéria orgânica na água, em um ambiente aeróbio, uma fração de 0,67 ou 2/3 é sintetizada, e que uma fração de 0,33 ou 1/3 é oxidada. Portanto, conclui-se que nesta oxidação o consumo de oxigênio será $0,33 \text{ gO}_2\text{g}^{-1}\text{DQO}$ (MARAIS e EKAMA, 1976; COURA DIAS et al, 1981; *apud* VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

O processo reprodutivo dos microrganismos ocorre, na maioria dos casos, por fissão binária assexuada. Durante a reprodução bacteriana, os organismos, de acordo com a disponibilidade e/ou escassez de alimento, vão apresentar taxas diferenciadas de crescimento, como demonstrado na Figura 1.

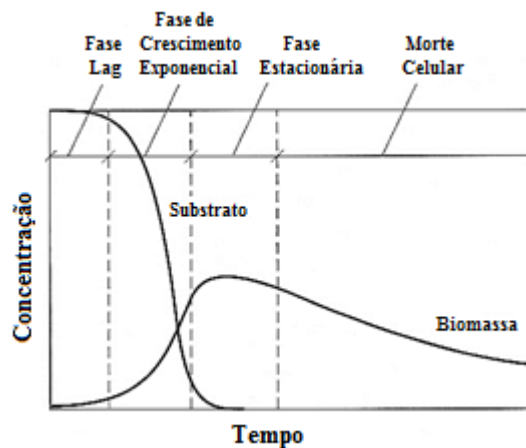


Figura 1– Fases do crescimento bacteriano
Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003)

A fase lag caracteriza-se pela adaptação da biomassa às condições ambientais e ao substrato disponível no meio líquido. A fase de crescimento exponencial é onde os microrganismos se multiplicam na sua taxa máxima de crescimento, e isto se dá pois não existe limitação de substrato orgânico ou nutrientes. A fase estacionária é caracterizada pela baixa disponibilidade de substrato, o que limita o crescimento de novos microrganismos, resultando em equilíbrio entre síntese de novas células e morte (METCALF e EDDY, 2003).

Resultados de observações experimentais indicam que a produção de massa bacteriana fica na faixa de 0,35 g a 0,52 g de sólidos voláteis totais (SVT) g^{-1} DQO metabolizado, sendo 0,45 g SVT g^{-1} DQO uma média frequentemente encontrada. A essa proporção entre a massa microbiana sintetizada e a massa de DQO metabolizada dá-se o nome de coeficiente de síntese celular ou coeficiente de crescimento do lodo, e tem símbolo Y (Y= “yield”, em inglês) (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Outro aspecto importante do metabolismo bacteriano é que a massa celular contém material biodegradável e pode ser oxidada, ao menos parcialmente, para produtos inorgânicos. A oxidação do material celular é chamada de respiração endógena, para distinguí-la da oxidação de material orgânico extracelular, que é denominada de respiração exógena. O produto final da morte celular decorrente do consumo de todo o substrato disponível é o resíduo endógeno (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Com este fato, introduz-se uma nova quantidade de substrato orgânico (resíduo endógeno), um resíduo muito lentamente biodegradável. A parte biodegradável deste material orgânico realimenta a própria biomassa. Sendo assim, há novamente um crescimento independente do substrato do afluente, mas menor que o decaimento, devido à formação do resíduo endógeno (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

O decaimento da massa microbiana e a consequente perda da massa de sólidos voláteis e consumo de oxigênio no processo de respiração endógena ocorre simultaneamente com o metabolismo de matéria orgânica extracelular (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

3.2.2 Tratamento Aeróbio

São vários os tratamentos baseados na oxidação aeróbia, como por exemplo lagoas aeradas, filtro biológico percolador, filtro biológico aerado submerso, biodisco, lodo ativado e suas variantes. O tipo de tratamento aeróbio de maior interesse para este trabalho, devido aos ensaios respirométricos é o de lodo ativado, e será visto a seguir.

Lodo Ativado

Dentre os sistemas de tratamento de esgotos domésticos e industriais, o processo de lodo ativado é o tratamento mais aplicado no mundo.

Este processo pode ser entendido como uma autodepuração artificialmente projetada e acelerada, pois os fenômenos são os mesmos observados nos processos naturais em recursos hídricos, com a diferença de uma população de microrganismos muito mais concentrada. Por meio de aeração artificial, o oxigênio é introduzido em quantidade suficiente para a sobrevivência dos microrganismos e o metabolismo da matéria orgânica, assim como para mantê-los em suspensão.

O sistema consiste de uma diversificada e complexa associação de microrganismos composta por bactérias, fungos, protozoários, etc., que oxidam os compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes (DAVIES, 2005).

A oxidação ocorre em um tanque, chamado de tanque de aeração. Trata-se de um reator biológico de aeração e alimentação contínua, na qual a biomassa, ou lodo ativado, é mantida em contato com o efluente a ser tratado na forma de flocos ou aglomerados celulares. O efluente em seguida é separado da biomassa por decantação. A maior parte da biomassa que sedimenta no decantador é recirculada para o tanque de aeração com o objetivo de manter uma concentração celular estável e suficiente para a biodegradação. Uma quantidade de biomassa em excesso é retirada do tanque, onde passa por tratamento apropriado (VON SPERLING, 1997).

Nos processos por lodos ativados, as bactérias se aglomeram sob a forma de flocos, e este processo pode ser chamado de biofloculação. Estes aglomerados são formados por exopolímeros liberados pelos microrganismos formadores de flocos ou filamentosos, que irão servir como estrutura para a aderência e conseqüente formação do floco. Estes flocos tem a capacidade de aderir os sólidos provenientes dos esgotos e outros microrganismos maiores, como ciliados pedunculados por exemplo, tornando-o mais denso, aumentando a sua capacidade de sedimentação e compressão, gerando um efluente com baixa turbidez e concentração de material em suspensão (VON SPERLING, 1997).

Os flocos bacterianos são responsáveis pela remoção da matéria orgânica em suspensão, coloidal ou dissolvida, através do mecanismo de sorção (adsorção e/ou absorção) no tanque de aeração. As partículas coloidais são adsorvidas nos flocos e as partículas mais grosseiras em suspensão são presas no espaço estrutural dos flocos. Essas substâncias coloidais e partículas em suspensão ficam, por consequencia, nas proximidades da superfície das bactérias e estão ao alcance das enzimas da hidrólise.

A biomassa que retorna ao tanque de aeração é que dá o nome de lodo ativado a esse processo, pois já está adaptada ou “ativada” para o tipo de esgoto afluente ao reator. Um esquema do processo de lodos ativados pode ser visualizado na Figura 2:

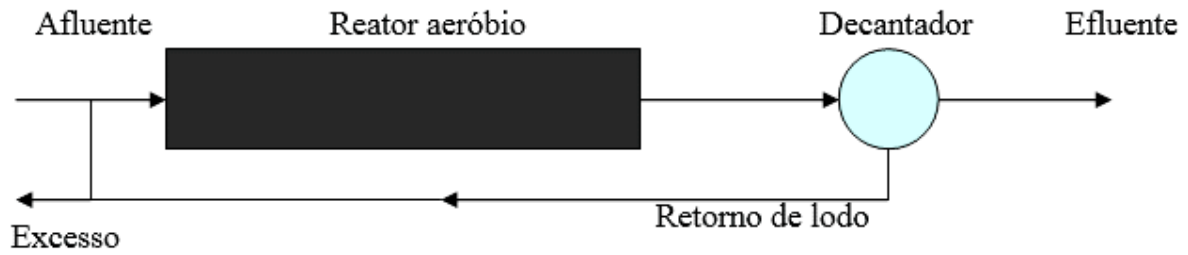


Figura 2 – Desenho esquemático do processo de lodos ativados
Fonte: a autora

O tratamento por lodos ativados pode diferir em algumas modalidades: (1) Tratamento Convencional: constituído por reator, decantadores primário e secundário e tempo de detenção hidráulico (tempo médio de permanência do afluente dentro do tanque de aeração) de 6 a 8 horas, com idade do lodo de 4 a 10 dias (tempo médio em que o lodo permanece no sistema); (2) Aeração Prolongada: reator e decantador secundário, com idade do lodo entre 18 a 30 dias; e (3) Reator Sequencial em Batelada: com apenas uma unidade onde todas as etapas de tratamento acontecem no mesmo reator, com a retirada da biomassa em excesso.

Existem diversos parâmetros de controle operacional e equilíbrio de um sistema de tratamento por lodo ativado. Uma delas é a relação conhecida como alimento/microrganismo (“food to microorganism” (F/M), em inglês) (Equação 1). É expressa em kg de DQO ou DBO aplicado por dia no reator biológico em relação a massa total de microrganismos presentes no reator (kg de SSV). Esta relação representa a massa de substrato aplicada ao tanque de aeração a cada dia dividida pela massa de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração (SSVTA).

$$\frac{F}{M} = \frac{Q \times S_0}{SSVTA \times V} \quad (1)$$

Onde:

F/M = alimento (substrato) / microrganismos (biomassa) (Kg DQOKg⁻¹ SSVTA dia⁻¹)

Q = Vazão aplicada no reator (m³ dia⁻¹)

S₀ = Concentração de matéria orgânica aplicada ao reator (kg(m³)⁻¹)

SSVTA = Concentração de sólidos suspensos voláteis aplicados ao reator (kg(m³)⁻¹)

V = Volume do reator (m³)

Esta razão está ligada ao conceito de que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microrganismos está diretamente relacionada com a eficiência do sistema. Ou seja, quanto maior a relação F/M (DBO fornecida) menor será a assimilação deste substrato, porém o volume do reator é menor. Ao contrário, quando a relação

F/M é baixa, maior será a necessidade de alimento, bem como a eficiência do sistema, necessitando de um volume de reator maior.

Estes valores podem variar de $0,04 \text{ gDQOg}^{-1} \text{ SSVTdia}^{-1}$ para aeração prolongada, a $1,0 \text{ g DQOg}^{-1} \text{ SSVTAdia}^{-1}$ para processos de alta taxa (METCALF e EDDY, 2003). Para tratamentos convencionais esta relação fica em torno de $0,3$ a $0,8 \text{ g DQOg}^{-1} \text{ SSVTAdia}^{-1}$ (VON SPERLING, 1997).

3.3 MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA RESIDUÁRIA E SUAS FRAÇÕES

A composição dos esgotos depende dos usos das águas de abastecimento e varia com o clima, os hábitos, as condições socioeconômicas da população, da descarga de efluentes industriais, infiltração de águas pluviais, entre outros (JORDÃO e PESSÔA, 2009). Apesar de esta composição variar, os esgotos apresentam uma fração sólida, constituída basicamente de matéria orgânica com grande diversidade de microrganismos, como bactérias, protozoários, fungos e helmintos.

De acordo com Foresti et al. (2006), os esgotos domésticos são caracterizados pela composição do material orgânico biodegradável, que favorecem o seu tratamento em sistemas baseados na ação biológica dos microrganismos. Já o material não biodegradável ou recalcitrante, é de difícil degradação e perdura por mais tempo no ambiente.

O material orgânico biodegradável e não biodegradável vem sendo classificado em frações. Este fracionamento torna-se conveniente para identificar as alternativas que podem ser empregadas no tratamento de determinado efluente.

Especialistas da Associação Internacional de Qualidade da Água desenvolveram modelos matemáticos para lodo ativado, os chamados ASM1 (Activated Sludge Model nº.1), ASM2 (Activated Sludge Model nº. 2) e ASM3 (Activated Sludge Model nº. 3), e neles dividiram a matéria orgânica da água em várias frações, em termos de DQO. A DQO (Demanda Química de Oxigênio), é tida como o consumo de oxidante (produtos químicos) necessário para a degradação da matéria orgânica sem a necessidade de atividade biológica, é dividida em sete frações nos modelos ASM1 (Figura 3) e ASM3, e, no modelo ASM2, em nove (HENZE et al., 1987; 1995; 1999; 2000).

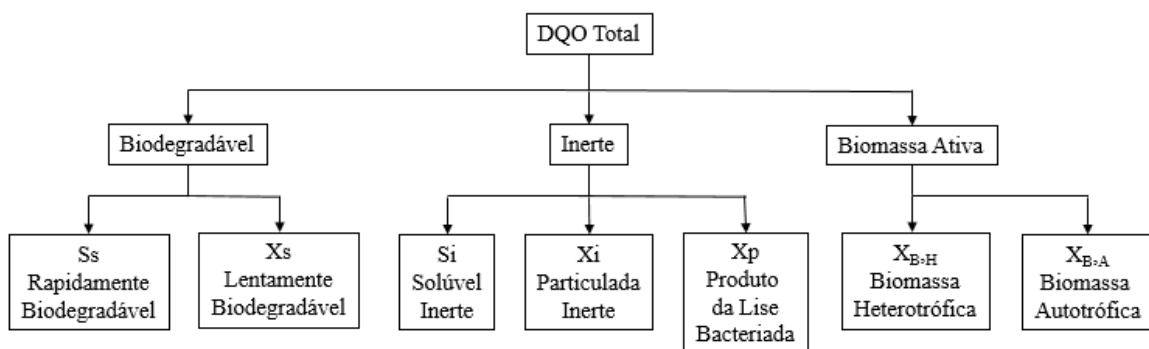


Figura 3 – Decomposição da DQO em variáveis do modelo ASM1

Fonte: Adaptado de Da Silva (2008) *apud* Zoby Júnior (2011)

Outro tipo de fracionamento baseado na viabilidade de remoção/degradação de efluentes por microrganismos está mostrado na Figura 4.

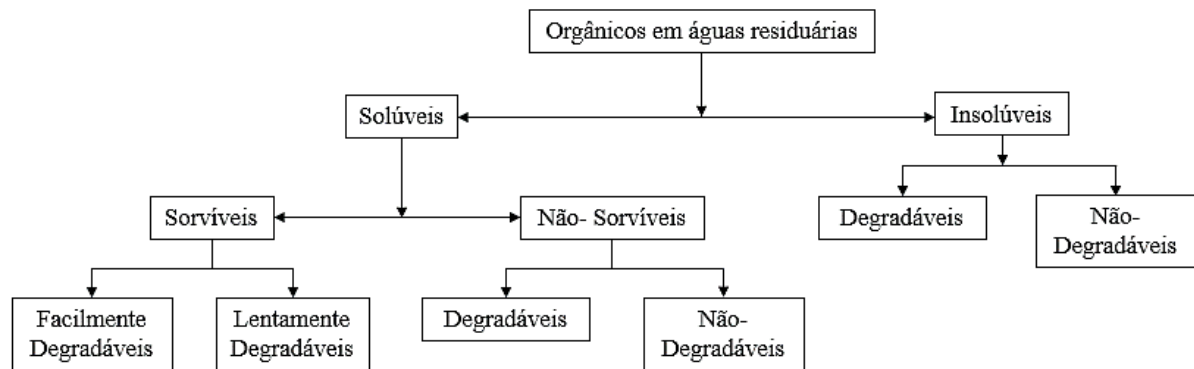


Figura 4 - Fracionamento da matéria orgânica em efluentes
Fonte: Metcalf e Eddy (2003)

Poluentes orgânicos insolúveis podem ser removidos com mais facilidade em processos biológicos devido à elevada capacidade de sorção na biomassa e, em seqüência, serem biodegradados ou separados fisicamente do líquido. Os poluentes solúveis são relativamente mais difíceis de serem removidos uma vez que parte destes compostos podem não estar prontamente disponíveis para utilização pela biomassa. Entretanto, todos os poluentes solúveis que são sorvidos pela biomassa são também removidos com facilidade, embora parte destes orgânicos possa apresentar características de lenta degradação. Parte dos orgânicos solúveis não-sorvíveis podem ser degradados pela ação de enzimas extra-celulares, enquanto que a porção não biodegradável sairá no efluente final (METCALF e EDDY, 2003).

Van Haandel e Marais (1999) também utilizaram a representação do material orgânico na água em termos de DQO, já que neste teste é possível detectar a fração não biodegradável e também fazer um balanço de massa desse material, o que não seria possível com a utilização do teste de DBO (Demanda Biológica de Oxigênio). Na Figura 5 tem-se representada a distribuição das frações de DQO para os referidos autores.

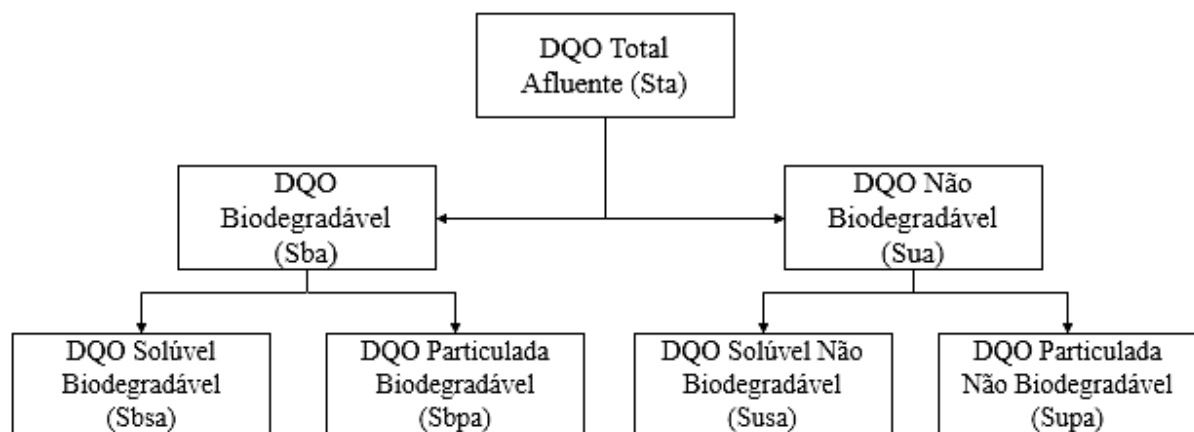


Figura 5 - Fracionamento da matéria orgânica afluyente expressa em DQO
Fonte: Modificada de Van Haandel e Marais (1999)

A parte dissolvida não biodegradável deixa o sistema com o efluente tratado, enquanto a biodegradável, cujas dimensões possibilitam seu transporte através da membrana celular, é imediatamente metabolizada, constituindo o material rapidamente biodegradável.

3.3.1 Métodos de Fracionamento da Matéria Orgânica em efluentes

Existem alguns métodos físico-químicos para o fracionamento da matéria orgânica em efluentes. Também tem sido utilizados modelos matemáticos desenvolvidos durante os últimos 20 anos, que necessitam de uma etapa de relevante importância, que é a caracterização dos efluentes, para a descrição exata dos processos microbiológicos que acontecem nos bioprocessos do tratamento. Mesmo existindo vários métodos para a caracterização das frações da matéria orgânica, nenhum é bem conhecido ou normalizado. A variabilidade observada nos resultados de fracionamento pode ser explicada pelas diferenças entre cada método proposto, tanto para efluentes domésticos como industriais (ZOBY JÚNIOR, 2011). Contudo, estudos estão em curso visando comparar ou desenvolver métodos de fracionamento da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada.

Algumas frações são mais fáceis de medir do que outras. As técnicas para a medição da fração X_S são mais complexas. O fracionamento pode ser agrupado nas seguintes categorias: (1) fracionamento físico-químico, (2) monitoramento de um sistema piloto em regime permanente; (3) métodos respirométricos (serão vistos mais adiante neste trabalho); e (4) testes de biodegradabilidade em reatores fechados.

Métodos de Fracionamento Físico-Químicos

As propostas de divisão das frações entre solúveis (S) e particuladas (X) (nomenclatura utilizada no modelo ASM1), ou seja, em função de sua solubilidade, são feitas de acordo com a granulometria das partículas. Para isso, duas técnicas foram desenvolvidas: filtração do efluente estudado em membrana (de natureza física) e a separação por coagulação-floculação (de natureza físico-química) (LEVINE et al., 1985; TORRIJOS et al., 1994; FALL, et al., 2011)

Na divisão da matéria orgânica em termos de DQO, Van Haandel e Marais (1999), consideraram a matéria orgânica rapidamente biodegradável igual à solúvel biodegradável. Entretanto, de acordo com Wentzel et al., (1995), a determinação entre a fração rapidamente biodegradável e a fração solúvel biodegradável por meio da filtração pode apresentar erros em relação ao determinado experimentalmente por outros meios, pois podem haver substâncias

solúveis ($< 0,45 \mu\text{m}$) lentamente biodegradáveis, e que devido a isto, a medida mais acurada é obtida pela determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) em condições específicas.

Fall et al., (2011) analisaram as divergências entre a determinação das frações por métodos físico-químicos e por respirometria, e os resultados mostraram uma diferença marcante entre estes métodos. A análise do afluente à estação mostrou uma fração de DQO que estava passando pelos filtros sem ser rapidamente biodegradável, mas que seria removida por adsorção aos flocos biológicos no tanque de aeração.

Monitoramento de uma Estação Piloto para a Determinação da Fração Inerte

A determinação biológica da DQO inerte solúvel (S_I) e particulada (X_I) foi efetuada por métodos centrados no monitoramento de um sistema piloto em regime permanente (EKAMA et al., 1986 ; HENZE et al., 1987). Baseado na hipótese de regime permanente, a concentração de S_I é constante no sistema, pois passa pelo tratamento sem ser afetada, e é facilmente acessível no efluente, coletando-se uma amostra na saída do piloto. Dois tipos de métodos foram propostos segundo essa hipótese, associando S_I com a $DQO_{0,45\mu\text{m}}$ (DQO filtrada, porosidade $0,45 \mu\text{m}$) (EKAMA et al., 1986) e medida da DQO filtrada residual (HENZE et al., 1987).

Teste de Biodegradabilidade em Reator Fechado

Alguns métodos vem sendo propostos para a determinação biológica da fração biodegradável total ou das frações inertes em reatores fechados. A oxidação da amostra de esgoto bruto mantida sob aeração contínua em um reator fechado (com ou sem adição da biomassa) é monitorada ao longo do tempo, através da DQO. Esses testes são de simples construção, e eles foram desenvolvidos com o objetivo de normalizar a identificação das diversas frações de efluentes.

Teste de biodegradabilidade Zahn-Wellens

A amostra é colocada em um reator (0,25L) com adição de lodo ativado e nutrientes. O teste tem duração de 28 dias, onde o conteúdo do reator fica sob agitação e iluminação difusa. A biodegradabilidade é estimada pela análise de COD realizada diariamente, ou em intervalos maiores de tempo. A biodegradabilidade é calculada pela razão entre o COD eliminado após cada intervalo de tempo pelo valor inicial de COD, e é expressa em %. Amostras são

consideradas biodegradáveis quando a biodegradabilidade for acima de 70% (SIRTORI et al., 2009).

Determinação da Fração Orgânica Inerte

Nesse método, considera-se que no fim do experimento resta apenas a matéria orgânica inerte, tanto a solúvel como a particulada, no reator fechado. Lesouef et al., (1992) propuseram uma técnica de fracionamento que utiliza dois reatores fechados aerados em paralelo, um contendo efluente bruto e o outro efluente filtrado (com a mesma amostra de esgoto), durante um período de 10 dias.

A porosidade usada na etapa de separação foi de 7 a 8 μm (filtros de fibra de vidro). Medidas de DQO total e de DQO filtrada são feitas no início e ao final do teste. O valor medido da DQO filtrada no final do teste é considerado como igual a fração inerte solúvel (S_I) (LESOUF et al., 1992).

Orhon et al., (1997) propuseram um método muito semelhante ao de Lesouef et al., (1992), salvo no que se refere à inoculação inicial do teste, que é feita com uma quantidade mínima de biomassa. O teste é mantido até que a biomassa seja mineralizada e as hipóteses iniciais suplementares permitem o cálculo de S_P e X_P formados. Uma ferramenta de simulação matemática foi proposta para o cálculo dessas frações e utiliza os valores padrão de Y (rendimento celular da biomassa) e f_P (fração da biomassa produtora de matéria orgânica particulada) inerteconjuntamente com as condições iniciais da DQO total e solúvel nos dois reatores. Ambos os valores de Y e f_P podem ser utilizados de acordo com a literatura.

Determinação das Frações Biodegradável e Refratária

Stricker (2000) desenvolveu uma metodologia de fracionamento baseada num teste desenvolvido por Lesouef et al., (1992). Nesse método foram determinadas numa única experiência as seguintes frações da DQO total: S_I , X_I , S_S e X_S .

Essa experiência consiste em medir as diversas frações da DQO com dois reatores inoculados com biomassa pouco concentrada (0,1% V/V): um contendo amostra de efluente bruto e outro com a mesma amostra filtrada em membrana de fibra de vidro a 1,20 μm . A interpretação dos fenômenos biológicos que ocorrem no reator inspira-se no modelo ASM1, no qual o processo de morte-regeneração é substituído pelo da respiração endógena. O teste deve ser mantido por período suficiente para a mineralização completa da biomassa, geralmente 21 dias, ou enquanto os valores de fracionamento não permanecem constantes.

3.4 TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO (TCO) E RESPIROMETRIA

Em processos aeróbios, os microrganismos utilizam oxigênio para seu crescimento. A taxa com que esse oxigênio é consumido é denominada de Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) ou taxa de utilização do oxigênio. O teste para a determinação da TCO é chamado de teste respirométrico ou respirometria, e é utilizado para determinar a velocidade da atividade biológica nos sistemas aeróbios com lodo em suspensão. Alta taxa de consumo de oxigênio indica alta atividade biológica e vice-versa.

A técnica de respirometria para obtenção da Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) é citada em todas as metodologias consultadas de determinação das frações orgânicas do substrato, principalmente para obter a fração rapidamente biodegradável.

Uma das necessidades de qualquer modelo matemático que queira descrever o comportamento de um sistema aeróbio, lodos ativados neste caso, necessita dos valores dos coeficientes cinéticos, ou seja, necessita-se saber com que velocidade a biomassa processa o substrato a ser avaliado no modelo.

Segundo van Haandel e Marais (1999), a TCO é o teste mais adequado para se obter informações sobre os processos aeróbios de tratamento. A respirometria permite avaliar o efeito tóxico de algum componente afluente, obter dados para o cálculo do balanço de massa em sistema de lodo ativado, determinação da atividade do lodo em termos de taxa máxima de utilização do material orgânico, determinação do grau de estabilização do lodo em digestores aeróbios, e determinação das constantes cinéticas de organismos autotróficos e heterotróficos presentes em sistemas de tratamento aeróbio.

O uso da TCO para avaliação dos processos biológicos que ocorrem em sistemas de lodo ativado, operando sobre condições dinâmicas, foi feito por alguns pesquisadores, dentre os quais pode-se citar Van Haandel e Catunda (1983); Dold et al., (1980); Spanjers et al., (1996).

O princípio do teste da TCO consiste em realizar o cálculo do consumo de oxigênio durante um período de tempo em que não há oferta de oxigênio. O resultado do teste é expresso em mg de $O_2.L^{-1}.h^{-1}$. Na maioria dos sistemas de lodos ativados, a TCO situa-se entre 30 e 100 $mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$, sendo a primeira considerada uma taxa baixa e a outra, alta.

O teste da TCO considera as variantes na taxa de respiração do lodo em consequência do tipo de substrato a ser adicionado e da velocidade de degradação de parte da biomassa. A absorção de oxigênio ocorre em duas fases principais, conforme visto anteriormente: (1) respiração endógena do lodo, que representa o consumo de oxigênio pelo lodo ativado para obter energia para manter as funções da célula; e (2) degradação do substrato, que representa o

consumo de oxigênio por parte dos microrganismos para a degradação dos substratos presentes no líquido, e neste caso se realiza a respiração exógena (ANDREOTTOLA et al., 2005).

Substratos rapidamente biodegradáveis são caracterizados por uma elevada velocidade de consumo de O₂, enquanto que o consumo de substratos lentamente biodegradáveis possuem uma velocidade menor do que àquela precedente, no entanto, superior que a da respiração endógena.

Os reatores onde ocorrem os ensaios de respirometria, onde mede-se o comportamento do oxigênio sob condições controladas, são chamados de respirômetros. O respirômetro consiste, basicamente, de um reator (câmara de respiração) e de um equipamento capaz de medir a variação de oxigênio no sistema. No reator, são colocados em contato substrato, biomassa e oxigênio dissolvido, entre outros componentes para controle das reações no sistema. Alguns tipos serão vistos a seguir.

3.4.1 Respirômetros Fechados

São respirômetros que não permitem trocas gasosas entre o ambiente e o material. São normalmente mais desvantajosos por apresentar resultados lentos e só podem ser usadas bateladas de licor misto, permitem a determinação da demanda de oxigênio apenas de uma amostra coletada num determinado instante.

Exemplos desses respirômetros fechados são: garrafa de DBO bastante conhecida e utilizada e aparelhos baseados no princípio manométrico. Nestes aparelhos, uma amostra de licor misto é colocada em um ambiente fechado e a taxa de consumo de oxigênio é determinada pela diminuição da pressão do ar com o tempo. O dióxido de carbono produzido com a degradação do material orgânico é eliminado por absorção em uma solução alcalina de KOH. No teste é necessário que seja mantida uma temperatura constante para que a pressão não sofra qualquer tipo de interferência.

3.4.2 Respirômetros Abertos

Este tipo de respirômetro apresenta vantagem em relação aos fechados, que é o fato de possibilitar a medição da TCO diretamente no reator de lodo ativado, podendo ser medida a TCO exógena, endógena, e devido à nitrificação.

Respirômetros abertos são mais práticos que os fechados, principalmente quando se trata de determinar a toxicidade de efluentes e quando esta toxicidade é variável, o que, na

prática, é o caso (VAN HAANDEL et al.,1998). Outra vantagem destes respirômetros é que não há necessidade de suspensão da operação do sistema. De acordo com Fernandes (1999), a TCO é um parâmetro particularmente adequado para avaliar o desempenho de um sistema de tratamento, não somente porque o seu valor pode ser relacionado diretamente com a atividade microbiana no sistema, mas, também, porque a natureza do teste da TCO é tal que há a possibilidade de obtenção de dados continuados ou semi-continuados.

A medição semi-contínua da TCO é feita a partir da suspensão da oferta de oxigênio após a concentração de OD atingir um valor máximo pré-estabelecido. A redução na concentração de OD pelo consumo das bactérias presentes no licor misto permite determinar o valor da TCO.

Existem basicamente três métodos para a medição da TCO: (1) medição direta no sistema de tratamento; (2) medição em uma amostra de licor misto; e (3) num reator de bancada com alimentação contínua.

Princípios da Determinação da TCO pelo método semi-contínuo

Inicialmente, são estabelecidos limites superiores (OD_{sup}) e inferiores (OD_{inf}) para a concentração de OD. Períodos com aeração são seguidos de períodos sem aeração. Nos períodos com aeração, a concentração de OD sobe até atingir o valor máximo estipulado (OD_{sup}) quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD no meio, através do consumo das bactérias, até chegar ao limite inferior pré-estabelecido (OD_{inf}). A depleção de OD no meio permite o cálculo da TCO, através da variação de tempo entre os dois pontos de OD (superior e inferior), e é reiniciada a aeração do licor misto (SANTOS, 2007).

A TCO pode ser obtida pela Equação 2:

$$TCO = \frac{(OD_{inicial} - OD_{final})}{\Delta t} \quad (2)$$

Onde:

TCO = taxa de consumo de oxigênio ($mg\ O_2L^{-1}h^{-1}$)

$OD_{inicial}$ = concentração inicial de oxigênio (mgL^{-1})

OD_{final} = concentração final de oxigênio (mgL^{-1})

Δt = variação do tempo (h)

Em uma curva do oxigênio consumido versus tempo (Figura 6), é possível observar o efeito sobre a concentração de oxigênio dissolvido após a adição de substrato ao lodo ativado.

Em condições endógenas a respiração do lodo comporta uma contínua utilização do oxigênio a uma velocidade aproximadamente constante e de modesta relevância, representado pela reta *a-b-c* vista na Figura 6. Acrescentando-se no instante *b* uma pequena quantidade de substrato (solúvel), isento de substâncias tóxicas para os organismos presentes, provoca-se um momentâneo incremento na velocidade de absorção do oxigênio, representado pelo trecho *b-d*. Apenas quando o substrato foi totalmente degradado, a situação no interior do sistema retorna às condições endógenas iniciais, assumindo após o ponto *d*, uma inclinação similar àquela original (distância *d-e*). No instante *d*, o valor da concentração de oxigênio presente é inferior àquela que seria encontrada sem o acréscimo do substrato. A diferença, isto é, a distância *d-f*, representa a demanda de oxigênio em um breve tempo devido à introdução do substrato (ANDREOTTOLA et al., 2005).

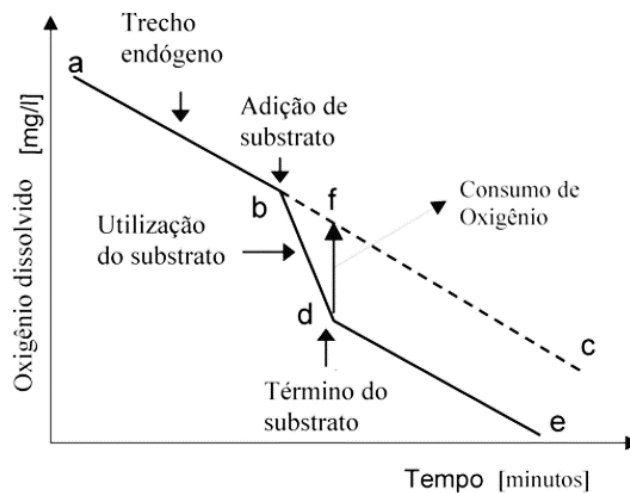


Figura 6 – Efeito sobre a concentração de oxigênio dissolvido, após a adição ao lodo ativado de uma determinada quantidade de substrato
Fonte: Andreottola et al., (2005)

Respirograma é o gráfico plotado entre a taxa de consumo de oxigênio versus tempo decorrido. O respirograma indica como a biomassa responde à presença de alimento. A partir do respirograma, além dos valores da taxa de respiração, pode ser determinada a demanda total de oxigênio para consumo do material degradável presente no esgoto analisado pela área entre a curva da taxa de respiração total e a da taxa de respiração endógena em um determinado intervalo de tempo. Na Figura 7 tem-se um respirograma típico obtido de um teste com esgoto sanitário.

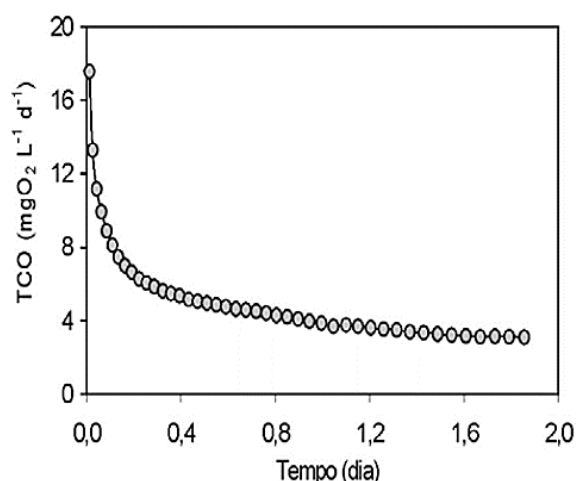


Figura 7 - Respirograma relativo à oxidação do substrato biodegradável presente em amostra de lodos ativados de um tratamento de água residuária municipal
 Fonte: Andreottola et al., (2005)

3.4.2 Medidas Respirométricas

As medidas respirométricas podem ser facilitadas e aprimoradas por meio do emprego de respirômetros com maiores níveis de automação, que controlam amostragem e calibração, bem como calculam e registram taxas de respiração. É opcional a instalação de computador com monitor e impressora para cálculo e apresentação gráfica dos dados gerados. Procede-se às medidas respirométricas adicionando uma porção do lodo ativado ao reator, aerando-o e disponibilizando substrato (água residuária). Pelo processo de respiração, o oxigênio disponível na mistura lodo/esgoto vai sendo consumido pela biomassa e o decaimento na concentração de OD registrada ao longo desse período. O lodo é constituído por um conjunto de organismos que utilizam substrato e oxigênio em seu metabolismo. Não havendo, no meio, substrato oriundo de fonte externa, em condições de temperatura e oxigenação adequadas a sua sobrevivência, esses organismos entram na fase endógena.

A relação inicial entre substrato e biomassa (F/M) é de grande importância para a medida respirométrica. A qualidade e o tipo das informações cinéticas obtidas com as medidas são ditados por essa relação. Baixas relações F/M resultam em experimentos curtos, visto que o substrato é rapidamente assimilado e não há crescimento significativo de biomassa, mantendo-se o estado fisiológico existente no ambiente do qual foi coletada a biomassa. Em contrapartida, havendo relações mais elevadas de F/M, a degradação dos componentes é mais bem observada, mas a ocorrência de crescimento de microrganismos pode tornar mais complexa a interpretação da cinética de degradação (CHUDOBA et al., 1992).

3.4.4 Fracionamento da Matéria Orgânica na água por Respirometria

A respirometria mede, especificamente, a quantidade de aceptores de elétrons demandada na oxidação do substrato, e, sendo assim, mede apenas a demanda relativa a compostos sujeitos à oxidação biológica. Logo, componentes como substrato rapidamente biodegradável (S_s) e substrato lentamente biodegradável (X_s), são diretamente identificáveis por métodos respirométricos.

A caracterização de esgotos apresenta-se especialmente importante no controle e projeto de estações de tratamento de esgotos. Alguns trabalhos propõem métodos para estimativa de características com base somente em medidas respirométricas. Spanjers et al., (1994) apresentam um procedimento para estimativa da DBO instantânea, além da taxa de respiração real da biomassa. Um método simples de determinação do material orgânico rapidamente degradável em termos de DQO, baseado em uma única medida de utilização de oxigênio, é proposto por Xu e Hasselblad, (1996). Ubay Çokgör et al., (1998) avaliam a determinação do material degradável de esgotos industriais de fontes variadas, utilizando medidas respirométricas e equações baseadas na integração de áreas de respirogramas. Spanjers et al. (1999) propõem um método para cálculo das frações componentes do esgoto e de parâmetros cinéticos por meio da divisão de respirogramas em partes correspondentes aos componentes.

Entretanto, observa-se, na literatura, a tendência de caracterização de águas residuárias quanto às frações biodegradáveis da DQO por medidas respirométricas e a aplicação de modelos matemáticos de lodos ativados (SPANJERS et al., 1996). Os modelos, por sua vez, requerem valores de concentração de componentes, de parâmetros estequiométricos e de parâmetros cinéticos. As estimativas de frações e componentes são realizadas por meio de simulação do modelo. Apesar de haver experimentos precisos para determinação dos parâmetros, como os relatados por Henze et al., (1987), esses não são muito práticos para execução regular, necessária na operação de sistemas. Outras opções de calibração de modelo por métodos matemáticos específicos são propostas na literatura, tornando mais fácil o processo de ajuste e estimativa de parâmetros e componentes (AMANO et al., 2002; SPÉRANDIO e PAUL, 2000).

Mediante a aplicação de uma série seqüencial de testes de TCO, é possível extrair um respirograma experimental, como aquele reportado na Figura 7, derivado da degradação do substrato a ser testado e da biomassa do sistema. O respirograma da Figura 8, obtido para uma água residuária municipal, apresenta um andamento gradualmente decrescente ligado à progressiva diminuição dos substratos biodegradáveis, dos mais velozes aos mais lentos. A TCO apresenta valores elevados no início do teste, e nesta fase pode ser possível verificar as

oxidações da DQO_{RB} (DQO rapidamente biodegradável) e da DQO_{LB} (DQO Lentamente Biodegradável). A duração temporal desta primeira fase, com valores elevados de TCO, depende da quantidade de DQO_{RB} efetivamente disponível na amostra alimentada.

A parte final do respirograma corresponde à respiração endógena. Este trecho deve ter um comprimento suficiente para ser interpolado com uma função exponencial prolongável até o tempo inicial.

Na Figura 8, a área compreendida entre o respirograma total e a respiração endógena (área hachurada “área 1 + área 2”), representa o oxigênio total utilizado para a oxidação de toda a DQO biodegradável na água residuária, constituído das frações rapidamente e lentamente biodegradáveis. O valor da “Área 1 + Área 2” é calculado como a diferença entre a integral do respirograma e a integral da curva de decréscimo endógeno e, para ambas, pode-se utilizar o método de integração dos trapézios. O valor da Área 1 corresponde à DQO rapidamente biodegradável e o valor da Área 2 corresponde à DQO lentamente biodegradável.

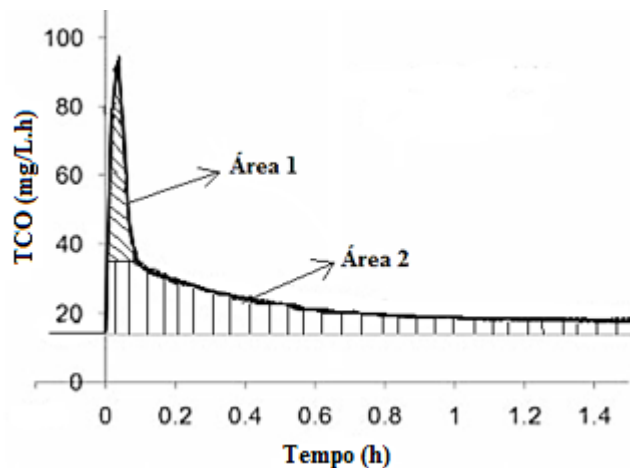


Figura 8 – Respirograma
 Fonte: Adaptado de Hocaoglu et al., (2010)

3.5 LIXIVIADO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Prática adotada para a disposição de resíduos sólidos urbanos em várias cidades brasileiras são os aterros sanitários, alternativa ambientalmente correta e economicamente viável. Aterros sanitários possuem essas qualidades através da adoção de sistemas de proteção do entorno, de controle sanitário, de garantia da estabilidade estrutural da obra, de minimização e de controle dos produtos gerados e de otimização do tratamento de resíduos no solo (FLECK, 2003).

Apesar de se demonstrar uma alternativa viável sob estes aspectos, os aterros sanitários possuem uma grande desvantagem, que é a geração do lixiviado, efluente líquido escuro e fétido com elevada instabilidade termodinâmica devido a presença de compostos não estabilizados derivados da composição parcial da matéria orgânica, e com uma série de compostos naturais e sintéticos dissolvidos e dispersos (FLECK, 2003).

Inúmeros são os fatores que influenciam na geração de lixiviados. Tais fatores podem ser climáticos como precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura; fatores hidrogeológicos como escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado; características da camada de cobertura como a umidade, vegetação e declividade; características dos resíduos como composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, etc, e também o fator relativo ao método utilizado para impermeabilização do local (GOMES, 2009).

Do ponto de vista bioquímico, o processo de degradação dos resíduos sólidos pode ser dividido em etapas metabólicas distintas e sucessivas. Para Fleck (2003), embora ocorra diferenças entre autores quanto a divisão e ao número de fases de biodegradação de resíduos sólidos, o processo completo de conversão dos compostos carbonáceos aos produtos finais termodinamicamente estáveis (água + dióxido de carbono), pode ser considerado como a soma das seguintes fases metabólicas: hidrólise enzimática, acidogênese, acetanogênese, metanogênese e oxidação metânica.

No entanto, no modelo proposto por Tabasaran (1975) *apud* Lima (1995), a evolução do aterro ocorre em quatro fases (Figura 9), sejam elas:

1ª Fase – Aeróbia: é a fase onde ocorre o consumo do oxigênio remanescente na massa de resíduos, com duração aproximada de duas semanas, caracterizada pelas reações de hidrólise enzimática de compostos insolúveis e de extensas cadeias carbonáceas e oxidação parcial dos produtos gerados, com temperatura podendo atingir o estágio termófilo. A

remanescente concentração de oxigênio dissolvido no meio faz com que atuem as bactérias aeróbias, com conseqüente geração de CO_2 ;

2ª Fase – Ácida: com duração de sessenta dias, caracteriza-se pela formação de ácidos e outros compostos de cadeia curta por organismos acidogênicos, bem como produção de amônia e seus compostos a partir do nitrogênio orgânico. O pH do meio é baixo (5,2 - 6,5) devido à intensa formação de ácidos ainda não metabolizados, a temperatura mantém-se no estágio mesófilo;

3ª Fase – Metânica Instável: com duração de dois anos, caracteriza-se pelo processamento dos ácidos gerados na fase anterior, por bactérias metanogênicas, além de conversão de compostos poliméricos semi-refratários a monômeros simples, para sua metanização posterior. Ocorre estabilização da temperatura do meio, próxima a 30°C e de pH entre 6,8 e 7,2. Os principais produtos desta fase são o ácido acético, o dióxido de carbono e uma relativa parcela de metano. É possível identificar, ainda, presença de hidrogênio molecular, gás sulfídrico, indol, mercaptanas e traços de outros compostos no biogás;

4ª Fase – Metânica Estável: Esta fase caracteriza-se pela reduzida variabilidade bioquímica, uma vez que praticamente todos os compostos complexos foram quebrados em monômeros; as bactérias metanogênicas dominam seletivamente o meio; a temperatura estabiliza-se próxima à ambiente e o pH estabiliza-se próximo à neutralidade. O biogás compõe-se de aproximadamente 60% de metano e 40% de gás carbônico. A duração da fase é virtualmente superior a dez anos.

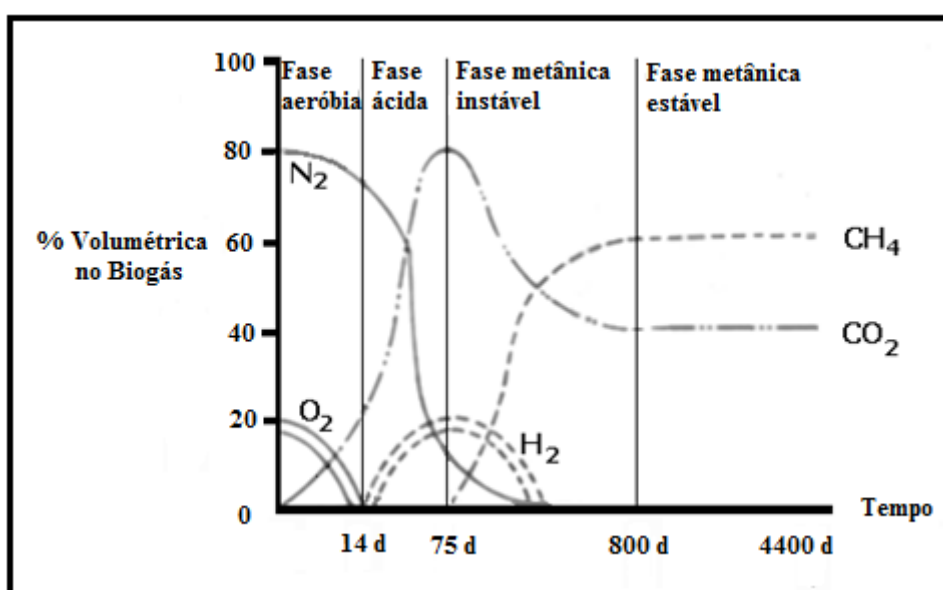


Figura 9 - Modelo de Tabasaran para a evolução bioquímica do aterro sanitário
Fonte: Lima (1995) *apud* Fleck (2003)

Souto (2009) ressalta que as fases do aterro não devem ser confundidas com as fases de decomposição dos resíduos no aterro. Para o autor, embora haja muitos termos semelhantes, as fases dos aterros estão ligadas ao que se observa como saída (lixiviado e gases) ao passo que as fases da decomposição correspondem a cada uma das etapas que fazem com que uma molécula complexa seja convertida a compostos mais estáveis, fornecendo matéria e energia para as comunidades microbianas.

Para Bidone (2007), o aterro sanitário pode ser interpretado como um grande reator anaeróbio que gera, a partir da estabilização da matéria orgânica, os subprodutos gás metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio amoniacal (NH_3 , amônia livre ou amônia gasosa e NH_4^+ , íon amônio). Deste modo, a matéria sólida disposta no aterro será transformada em gases (CH_4 , CO_2 , NH_3 , entre outros), líquidos (como o lixiviado, apresentando alta concentração de matéria orgânica em termos de DQO e elevada concentração de nitrogênio amoniacal (N-amoniacal, em decorrência da presença do NH_4^+)) e, ainda, matéria sólida remanescente (sob a forma de substâncias húmicas e fúlvicas, refratárias ao processo de digestão anaeróbia).

3.5.1 Características do Lixiviado de Resíduos Sólidos Urbanos

As características físicas, químicas e biológicas dos lixiviados dependem do tipo de resíduo aterrado, do grau de decomposição, do clima, do tipo de operação do aterro, entre outros fatores. Portanto, pode-se afirmar que a composição dos lixiviados pode variar consideravelmente de um local para o outro, como também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano (REINHART e GROSH, 1998).

De acordo com Andrade (2002), os lixiviados são constituídos basicamente de uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos.

Para Renou et al., (2008), as características dos lixiviados de aterros sanitários podem ser representadas principalmente pelos parâmetros DQO, DBO, relação DBO/DQO, pH, sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal, nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e metais pesados.

A fase em que se encontra o aterro sanitário também pode influenciar nas características do lixiviado. Em sua revisão bibliográfica, Souto (2009), construiu tabelas com características dos lixiviados de aterros sanitários brasileiros. Uma compilação destas tabelas, onde estão

apresentadas características dos lixiviados da fase ácida e fase metanogênica dos aterros sanitários brasileiros, foi feita por Albuquerque (2012), e pode ser visualizada na Tabela 1.

Parâmetros	Fase Ácida		Fase Metanogênica	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
pH	4,4	8,4	5,9	9,2
Alcalinidade Total (mgL ⁻¹ de CaCO ₃)	170	32.000	125	20.200
Turbidez (UNT)	100	540	0,02	620
Condutividade (µS/cm)	230	45.000	100	45.000
DBO (mgL ⁻¹)	1	55.000	3	17.200
DQO (mgL ⁻¹)	90	100.000	20	35.000
NTK (mgL ⁻¹)	1,7	3.000	0,6	5.000
NAT (mgL ⁻¹)	0,07	2.000	0,03	3.000
Nitrito (mgL ⁻¹)	-	-	ND	70
Nitrato (mgL ⁻¹)	ND	260	ND	270
Fósforo Total (mgL ⁻¹)	ND	45	ND	80
Cloreto (mgL ⁻¹)	275	4.700	20	6.900
ST (mgL ⁻¹)	400	45.000	200	29.000
STV (mgL ⁻¹)	78	26.700	75	20.700
STF (mgL ⁻¹)	40	28.400	100	17.000
SST (mgL ⁻¹)	10	7.000	7	12.400
Fe Total (mgL ⁻¹)	ND	1.400	0,01	720
Cd Total (mgL ⁻¹)	ND	0,1	ND	0,6
Cu (mgL ⁻¹)	ND	0,8	ND	2,9
Cr (mgL ⁻¹)	ND	1,2	ND	1
Mn Total (mgL ⁻¹)	ND	115	ND	30
Ni (mgL ⁻¹)	ND	6,5	ND	1,4
Zn (mgL ⁻¹)	ND	27	ND	35
Pb Total (mgL ⁻¹)	ND	1,5	ND	6,7
CT (NMP100ml ⁻¹)	200	5 x 10 ⁷	ND	5 x 10 ⁸

Tabela 1 - Características típicas de lixiviados de aterros sanitários brasileiros

ND = Abaixo do limite de detecção, CT = coliformes termotolerantes

Fonte: Souto (2009) *apud* Albuquerque (2012)

As fases ácida e metanogênica do aterros sanitários levaram os engenheiros a reconhecer a denominação de lixiviado “velho” e lixiviado “novo”. Esta distinção, embora não leve em conta nuances mais sutis, é extremamente prática, desde que associada às fases de degradação (SOUTO, 2009).

Lixiviados novos são passíveis de diversas formas de tratamento biológico, sua carga orgânica é elevada mas também é facilmente biodegradável. Para lixiviados velhos, o tratamento deve ser diferente (McBEAN et al., 1995).

Para Tchobanoglous et al., (1993), aterros sanitários novos possuem lixiviado com relação DBO/DQO em torno de 0,7, enquanto que em aterros sanitários antigos esta relação aproxima-se de 0,2. Já para Gomes (2009), uma relação DBO/DQO entre 0,5 e 0,8 indica um aterro novo e instável, para aterros antigos, esses valores caem para a variação de 0,04 a 0,08. Em outras palavras, um lixiviado que possui uma carga orgânica expressa em termos de DQO

muito alta, se comparada ao valor de DBO, é um lixiviado novo, visto que no lixiviado velho, esta relação diminui pelo fato desta demanda ter sido consumida ao longo do tempo.

A caracterização de efluentes biológicos em geral podem ser realizadas em três níveis: identificação visual dos compostos, identificação de classes de compostos e determinação de parâmetros coletivos específicos e não específicos (BARKER et al., 1999). Os parâmetros coletivos não específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura e usualmente empregados na caracterização de efluentes. Exemplos destes são o pH, DBO, DQO, NTK, N-NH₃, Fósforo, Cloretos, Alcalinidade, Série de Sólidos e Metais Pesados. Os parâmetros coletivos específicos, tais como DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e distribuição de massa molecular, são métodos encontrados na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente (MORAVIA, 2007).

Parâmetros Coletivos não específicos ou convencionais

a) pH

O pH representa a concentração de íons hidrogênio em escala anti-logarítmica, indicando condições de acidez, neutralidade ou alcalinidade do meio. Nos processos de biodegradação, o desenvolvimento dos microrganismos está relacionado diretamente às faixas predominantes de pH. Os ácidos orgânicos voláteis, como ácidos acético, propiônico e butírico por exemplo, são excelentes indicadores do grau de degradabilidade e do andamento dos processos anaeróbios, pois estes são gerados na fase acidogênica (células novas do aterro sanitário) e consumidos na fase metanogênica (células antigas). O desenvolvimento de bactérias metanogênicas (que atuam na formação de metano) ocorre em faixas de pH entre 6,6 e 7,3 (TCHOBANOGLIOUS et al., 1993).

b) Matéria orgânica carbonácea: DBO, DQO e COT

Fleck (2003), ressalta que os lixiviados são normalmente referenciados como águas residuárias com cem ou mais vezes a demanda de oxigênio do esgoto doméstico. Embora as concentrações de espécies químicas e poluentes orgânicos associadas ao esgoto sanitário sejam pouco variáveis, no caso dos lixiviados de aterros sanitários ocorre uma ampla faixa de variação das características, em função de diversas condições de contorno. Para o mesmo autor, o teste de DBO₅ refere-se somente à demanda carbonácea do lixiviado. Se este teste for estendido para 20 dias (DBO₂₀), teoricamente este valor abrangerá também a demanda amoniacal. No entanto, esta demanda devida à amônia não será satisfeita pelo teste da DQO, isto é, a amônia presente

não será oxidada pelo agente oxidante utilizado no teste, pelo que, o resultado do teste da DQO não contemplará a elevada demanda de oxigênio ocasionada pelo nitrogênio amoniacal, fator que deve ser levado em consideração nos projetos para estações de tratamento de lixiviados.

Atualmente, os estudos de caracterização da matéria orgânica realizados no Brasil se limitam a determinar a matéria orgânica no efluente em forma de DQO e DBO (AMARAL, 2007). A natureza desta matéria orgânica, portanto, não é suficientemente explorada pelos pesquisadores, pois tão importante quanto quantificar a carga de matéria orgânica nos lixiviados, é saber qual é a constituição desta fração, pois ali podem estar presentes substâncias com características tóxicas (GOMES, 2009).

Várias substâncias orgânicas identificadas em lixiviados se destacam pelo seu comprovado potencial carcinógeno ou co-carcinógeno, como por exemplo dodecano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, xileno, fenol, clorofenóis, nitrofenóis antraceno e ciclorometano, entre outros (SCHWARZENBACK et al., 1993).

Para Campos (2014), o teste de DQO somente detecta a demanda de oxigênio de componentes susceptíveis às reações dos componentes, provocadas pelos oxidantes fortes usados nos métodos laboratoriais padronizados. Há diversos compostos que não são corretamente avaliados nessa análise, incluindo benzeno, tolueno, piridina e compostos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, em geral. Portanto, é provável que a análise de DQO, embora essencial para monitoramento da qualidade de lixiviados, possa apresentar erros, ocasionado pelas fragilidades relacionadas com o conhecimento do que causa essa DQO. Para o mesmo autor, este questionamento é válido também para esgotos sanitários.

Estudos realizados por Kylefors et al., (2003) *apud* Telles (2010) apontam que para o parâmetro DQO, normalmente utilizado para estimar a quantidade de matéria orgânica total presente em uma água residuária, não se adequa a esse fim no caso de lixiviados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: os resultados de tais estudos demonstraram que a terça parte dos valores de DQO dos lixiviados pode vir a ser exercida por compostos inorgânicos oxidáveis presentes. Os autores concluíram que a DQO não deve ser utilizada como o único parâmetro indicativo da quantidade de matéria orgânica presente no lixiviado.

Amostras de água com concentração de cloretos acima de 2.000 mgL^{-1} causam interferência no resultado de DQO. Abaixo deste valor, a interferência é eliminada pela adição de sulfato de mercúrio na amostra antes da adição de outros reagentes (SABESP, 1997).

Já Souto (2009), enfatiza que o ensaio da DBO não necessariamente determina a totalidade da matéria orgânica biodegradável, podendo ser afetado negativamente pela utilização de uma semente microbiana não aclimatada ao lixiviado, a qual sofrerá efeitos de inibição e/ou toxidez.

No que diz respeito ao teste da DBO, Campos (2014) e Souto (2009) ponderam que deve ser utilizado inóculo contendo microrganismos previamente adaptados ao substrato a ser avaliado, no caso dos lixiviados e efluentes que apresentarem toxicidade. Os valores obtidos nos testes sem microrganismo adaptados podem conter valores inferiores àqueles que mais se aproximam da realidade.

Sendo assim, a razão DQO/DBO₅ não seria muito indicada para avaliar a biodegradabilidade dos lixiviados. Souto (2009), indica que a possível contribuição inorgânica para os valores da DQO possa ser estimada pela razão DQO/COD (carbono orgânico dissolvido).

O teste de carbono orgânico total (COT) é um teste instrumental de medida direta da matéria orgânica presente em efluentes, através da quantificação do carbono orgânico liberado na forma de CO₂ após oxidação. Este parâmetro tem sido cada vez mais empregado no monitoramento de águas residuárias para validar outras técnicas de quantificação de matéria orgânica utilizadas, aumentando assim a confiabilidade analítica dos resultados. Além do reduzido tempo de análise, a principal vantagem deste método é que, ao contrário da DBO e DQO, é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica tais como o nitrogênio e hidrogênio, e espécies inorgânicas como Fe (II), Mn (II), sulfeto e cloreto, evitando a interferência destes compostos nas análises aumentando assim a confiabilidade dos resultados.

c) Nutrientes

Os lixiviados de aterros sanitários em sua maioria possuem os nutrientes que os ecossistemas biológicos requerem. Sejam eles os macronutrientes como nitrogênio e fósforo ou micronutrientes como cálcio, magnésio, enxofre, potássio, ferro, zinco, cobre, cobalto entre outros.

Para Fleck (2003), os lixiviados gerados em regiões às quais ocorre elevado aporte de matéria orgânica na composição dos resíduos sólidos, apresentarão concentrações de nitrogênio, nas formas orgânicas e amoniacal, muito expressivas, podendo alcançar valores de até 4.000 mgNTKL⁻¹, sendo esta questão reconhecida como o mais relevante problema no tratamentos dos lixiviados de aterros sanitários.

Conforme Silva (2009), as concentrações letais de amônia livre variam de 2,5 a 25 mgN/L. Estas limitações são função da espécie de peixe considerada, da temperatura, do pH da água e da presença concomitante de outras espécies químicas na água. A resolução do Conama n° 357/05 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE), em seu artigo 34, estabelece os padrões de

lançamento de efluentes em corpos d'água. O padrão para o nitrogênio amoniacal total encontra-se em 20 mgL^{-1} .

As concentrações de fósforo presentes em lixiviados superam o limite para lançamento, sendo ambos, nitrogênio e fósforo, fatores de eutrofização dos corpos receptores, a qual provoca queda de oxigênio dissolvido na água.

d) Alcalinidade

É a medida da capacidade dos íons presentes em um meio capazes de neutralizar ácidos. A alcalinidade pode ser devida a bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos, e representa a capacidade do meio em resistir a possíveis oscilações do pH. Existe uma grande relação entre o pH, alcalinidade e teor de ácidos voláteis, que determina o sistema ácido/base, devendo esta relação ser mantida dentro de certos limites para que um equilíbrio químico satisfatório entre os microrganismos atuantes na degradação biológica seja alcançado e preservado.

Durante a digestão anaeróbia o monitoramento da alcalinidade é essencial, visto que a sua queda pode ser um dos primeiros indicativos da inibição da metanogênese, o que, caso ocorra, virá acompanhada de uma ascensão das concentrações de AGV's. Nos lixiviados, o dióxido de carbono dissolvido no meio aquoso, a amônia e os fosfatos são os maiores contribuintes para alcalinidade do meio (ARRUDA et al, 1995).

e) Sólidos

Todos os contaminantes da água, com exceção dos sólidos dissolvidos, contribuem para a concentração de sólidos suspensos nos efluentes. A presença de sólidos suspensos na água leva a um aumento na turbidez e conseqüente obstrução da entrada de luz e diminuição do valor de oxigênio dissolvido.

f) Metais pesados

A principal fonte de metais dissolvidos nos lixiviados é proveniente das embalagens (ferrosas ou não) descartadas nos aterros sanitários. A concentração de metais como Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cd pode ser elevada em aterros jovens devido ao ambiente ácido que permite a solubilização de íons metálicos. Com o passar do tempo, como o pH tende a aumentar, essas concentrações tendem a diminuir (GOMES, 2009).

Parâmetros coletivos específicos e identificação de compostos

A caracterização de parâmetros coletivos específicos fornece informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem nas várias etapas de tratamentos de efluentes, possibilitando a melhoria das tecnologias empregadas, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, por consequência, a concepção de fluxogramas de estações de tratamento de lixiviados e/ou consórcios de tratamentos mais coerentes para a remoção de carga orgânica (GOMES, 2009).

Dentre os parâmetros coletivos específicos, destacam-se a DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, distribuição de massa molecular e substâncias húmicas (que serão vistos mais adiante).

a) DQO inerte

A fração da DQO que passa pelo sistema biológico de tratamento sem ser afetada é a DQO inerte. O teste tradicional de DQO acaba por não determinar qual fração da DQO está presente no efluente, deste modo o resultado de DQO pode acabar mascarando o resultado de tratabilidade biológica do sistema, dificultando o estabelecimento de um critério de limitação expresso em termos de DQO. A determinação desta fração oferece grande praticidade de aplicação, e por isso tem sido cada vez mais aplicada. Métodos para a determinação desta fração foram vistos anteriormente.

b) Biodegradabilidade anaeróbia

A biodegradabilidade anaeróbia pode ser definida como a fração máxima de matéria orgânica que será oxidada por digestão anaeróbia durante um determinado período de tempo e em determinadas condições operacionais, em comparação à fração teórica que pode ser estequiometricamente biodegradável (FIELD, SIERRA, LETTING, 1998; ROZZI e REMIGI, 2004).

Este teste oferece informações práticas sobre a eficiência de tratamento, uma vez que pode ser empregado para analisar a concentração de poluentes orgânicos que podem ser convertidos a CH_4 , bem como para avaliar a eficiência do processo e estimar a quantidade de poluentes orgânicos residuais do processo (BARKER, MILKE e MIHELICIC, 1999).

Recalcitrância

O termo recalcitrância está relacionado à dificuldade ou impossibilidade de degradação de certas substâncias químicas. Quando microrganismos, agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, são incapazes de degradar ou transformar certas substâncias, há indícios da recalcitrância ou persistência no ambiente das mesmas. As substâncias podem oferecer dificuldade à biodegradação em decorrência de diversos fatores, tais como: (1) estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos; (2) a molécula pode exercer uma ação tóxica sobre a microflora ou ainda inativar enzimas chaves do metabolismo celular; (3) a molécula pode se complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização (SILVA, 2002).

No caso dos lixiviados, alguns autores afirmam que a recalcitrância estaria associada à presença de compostos de elevada massa molecular com estruturas muito complexas como o caso das substâncias húmicas (URASE et al, 1997).

3.5.2 Tratamento de Lixiviados

Não existe hoje um sistema padrão para tratar lixiviados. Segundo Renou et al. (2008), o tratamento convencional do lixiviado pode ser classificado em três grandes grupos:

- 1) Tratamento Combinado com Esgoto Sanitário em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE);
- 2) Tratamento Biológico;
- 3) Tratamentos Físico-químicos: oxidação química, absorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e stripping.

De acordo com o mesmo autor, tratamentos biológicos tem mostrado efetividade na remoção de nitrogênio e da matéria orgânica em lixiviados, principalmente para os lixiviados que tem relação DBO/DQO maior que 0,5, ou seja, que possuem grande quantidade de matéria orgânica biodegradável. Os lixiviados de aterros sanitários jovens possuem grande quantidade de ácidos graxos voláteis, resultando em relação DBO/DQO relativamente elevada, o que favorece o tratamentos biológico. Processos físico-químicos são indicados para lixiviados de

aterros sanitários antigos ou estabilizados, pois a quantidade de matéria orgânica biodegradável é reduzida, quando em comparação com lixiviados de aterros sanitários mais novos.

No entanto, devido à grande presença de matéria orgânica, inorgânica e substâncias recalcitrantes nos lixiviados, é difícil obter tratamentos satisfatórios somente com um tipo de tratamento empregado, o que torna necessário a combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos (NECZAJ et al., 2007; SALEM et al., 2008).

3.5.3 Tratamento Conjunto de Lixiviados e Esgotos Sanitários em ETE's Municipais

O tratamento combinado de lixiviado e esgotos sanitários em ETE's pode ser viável economicamente, promover facilidades operacionais e ser uma alternativa eficiente para a degradação de poluentes orgânicos, ocasionada pela diluição do lixiviado no esgoto. Esta alternativa deve acontecer desde que seja promovido um controle satisfatório das características do afluente à estação, e esta deve conseguir assimilar o lixiviado e deve ocorrer uma compatibilidade de operações e processos unitários para tratar os dois tipos de efluentes (del BORGUI et al., 2003).

O aporte de lixiviado pode prover os nutrientes necessários para o tratamento de esgotos domésticos, como nitrogênio por exemplo (Renou et al., 2008). Pode ocorrer também um acréscimo de produção de metano em reatores anaeróbios, pela grande concentração de matéria orgânica nos lixiviados. Do ponto de vista energético, este fato pode apresentar grande potencial de exploração.

Entretanto, o efeito inibidor de alguns compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e também metais pesados que podem reduzir a eficiência de tratamento devem ser evitados (ÇEÇEN e AKTAS, 2004).

Diversos pesquisadores tem analisado o tratamento combinado de lixiviado e esgoto sanitário em sistemas de escala real, piloto e bancada, e alguns resultados serão vistos a seguir.

Torres et al. (2009), analisaram o tratamento combinado de lixiviado e esgoto sanitário em um reator UASB numa proporção de 5% de lixiviado para 95% esgoto sanitário em três tempos de detenção hidráulica diferentes. Os resultados mostraram que para o TDH de 8 horas, a remoção de DQO e SST foi de 70 e 90% respectivamente. Os autores concluíram ser necessário um pós tratamento.

Santos e Jordão (2012), fizeram uma pesquisa em escala de demonstração com lagoas de estabilização, com a adição de lixiviado nas proporções variando entre 0,2 e 2%. O sistema operado com lagoa aerada + lagoa de sedimentação se mostrou o mais viável, com concentração

de lixiviado de até 5% de diluição, concentração efluente de DBO menor que 40 mgL⁻¹, DQO menor que 100 mgL⁻¹ e amônia igual a 28 mgL⁻¹. A lagoa teve TDH igual a 3,6 dias.

Campos (2014), fez um levantamento geral dos resultados obtidos em várias pesquisas feitas no Brasil sobre o tratamento de lixiviados e tratamento combinado de lixiviados, publicadas pelo programa PROSAB (GOMES, 2009). Estas pesquisas avaliaram tratamentos de lixiviados em escala real, piloto e bancada, em diversas configurações. A Tabela 2 apresenta os resultados compilados por Campos (2014), referentes às pesquisas publicadas pelo PROSAB, sobre o tratamento combinado de esgoto sanitário e lixiviado.

AUTORES/ EQUIPE	OBJETIVO DA PESQUISA	EXPERIMENTO	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
FERREIRA, J.A. et al (2009). Universidade Estadual do Rio de Janeiro	Coagulação/floculação de mistura de lixiviado e esgoto sanitário.	Foram realizados ensaios em jar-test. Produtos testados: sulfato de alumínio, cloreto férrico, polímeros orgânicos (Tanfloc SG, Tanfloc SL – da Tanac, Panfloc L da Panamericana e polímero aniônico: 0,5 e 1,0 mgℓ ⁻¹ . Para os coagulantes foram testadas as dosagens de 20; 40 e 60 mgℓ ⁻¹ . Foram estudadas relações lixiviado/esgoto, nas proporções: 0,5%; 2,0 e 5,0%. DQO média do esgoto: 310 mgℓ ⁻¹ ; DQO média do lixiviado: 2.305 mgℓ ⁻¹ .	A remoção de DQO, para esgoto bruto, sem adição de produtos químicos resultou inferior a 21%. Com o emprego de coagulante, a maior eficiência resultou em 73,6% (20 mgℓ ⁻¹ de Panfloc). Para as relações de lixiviado/ esgoto de 20% e de 5,0% a remoção variou na faixa de 33,6% e 54,3% (20 mgℓ ⁻¹ Cloreto Férrico). Para a relação de 0,5%, foram alcançadas remoções de até 65,2% (20 mgℓ ⁻¹ de Tanfloc) e 70,3% de (Panfloc).
FERREIRA, J.A. et al (2009) Universidade Estadual do Rio de Janeiro	Avaliação, em ETE, de Niterói (RJ), composta apenas por tratamento primário (ETE Icaraí), quimicamente assistido, e dos impactos de lançamento de lixiviado de aterro sanitário.	A ETE Icaraí possui gradeamento, desarenação, tanque de mistura de coagulante (cloreto férrico), decantação e secagem de lodo. Foram levantados dados no ano de 2007 e parte de 2008. A relação lixiviado/esgoto (médias mensais) variou entre 0,37% e 1,22%, com média de 0,68%. O lixiviado é descartado cerca de 5 km à montante da ETE e passa por 3 elevatórias.	A carga adicional de DQO decorrente do descarte de lixiviado variou na faixa de 1,3% a 11,8% e de N-Amoniacal, de 69% a 70,5%; e, a DQO do lixiviado, variou entre 1428 a 1913 mgℓ ⁻¹ . A remoção de DQO média foi de 56%. Foram feitos testes de toxicidade e os autores concluíram que “é possível inferir que o lixiviado é mais tóxico aos microcrustáceos avaliados do que o esgoto puro”.
FERREIRA, J.A. et al (2009) Universidade Estadual do Rio de Janeiro	Influência da mistura lixiviado/ esgoto em sistema de lodos ativados (escala de bancada).	Foi avaliado o processo de lodos ativados com alimentação contínua (TDH: 6 horas) e com alimentação em bateladas (ciclo: 24 horas). Foram testadas misturas de lixiviado, nas proporções de 0,5 a 2,5%, em relação ao esgoto. Os valores de DQO das misturas variaram na faixa de 381 a 330 mgℓ ⁻¹ (para 0,5 e 1,0%) e, de 675 a 788 mgℓ ⁻¹ (para 2,0% e 2,5%).	Quando foram aplicadas misturas de 0,5 e 1,0%, a remoção média de DQO foi de 81%, para o reator contínuo e 86% para o operado em bateladas. Para Carbono Orgânico Dissolvido, a remoção média foi de 79% e 49%, respectivamente. No período de operação com 2,0 e 2,5%, as remoções de DQO foram de 85% (contínuo) e 90% (bateladas).
FERREIRA, J.A. et al (2009) Universidade Estadual de Pernambuco	Desempenho de reatores UASB recebendo mistura de lixiviado e esgoto.	Foram operados dois reatores UASB (em paralelo) cada um com TDH médio de 12 horas. Foram testados valores da relação lixiviado/ esgoto de 1,0% (UASB1) e 10,0% (UASB2), e média de 1,2 e 3,4 kg DQO m ³ .dia ⁻¹ , respectivamente. Também foi testado stripping, antes da alimentação do reator.	A remoção de DQO no UASB foi de 55%, e, no UASB2, 45%. No afluente bruto submetido a stripping, houve remoção de 98% do N-Amoniacal.
FERREIRA, J.A. et al (2009) Universidade Estadual do Rio de Janeiro	Influência da mistura lixiviado e esgoto em lagoa de estabilização e lagoa aerada.	Foram avaliados dois sistemas: a) lagoa facultativa + lagoa de maturação; e, b) lagoa aerada + lagoa de sedimentação. A lagoa facultativa foi operada com TDH médio de 6,61 e 15,2 dias, e, a aerada, com 3,6; 4,8 e 7,1 dias. Foram testados valores de relação lixiviado/esgoto de: 0,2%; 0,5%/ 2,0% e 5,0%.	O sistema a), quando operado apenas com esgoto, alcançou eficiência média de 71% (remoção de DQO), e, quando foi aplicado o lixiviado a eficiência variou na faixa de 42% s 51%. No sistema b), sem a aplicação do lixiviado a remoção média de DQO foi de 82%, e, quando aplicado o lixiviado: de 56% a 72%.

Tabela 2 - Resumo de conclusões de algumas pesquisas sobre tratamento conjunto de lixiviado e esgotos desenvolvidas pelo programa PROSAB (2009)

Fonte: Campos (2014)

O autor conclui que o tempo de degradação de componentes presentes em lixiviados é maior que o tempo que este resíduo permanece em ETE's, projetados para parâmetros usuais.

Mc Bean et al, (1995) ponderam que uma estação de tratamento combinado de esgoto e lixiviado estaria operando em segurança se o volume de lixiviado adicionado fosse de até 2 % com relação ao volume de esgoto. A eficiência do tratamento combinado estaria relacionada ao estabelecimento de faixas de cargas carbonácea e nitrogenada que serão lançadas na estação.

3.6 BANHADOS CONSTRUÍDOS

Banhados construídos são sistemas artificialmente projetados para utilizar plantas aquáticas (macrófitas) em substrato (como areia, solo ou cascalho), onde ocorre a proliferação de biofilmes que agregam populações variadas de microrganismos que, através de processos biológicos, químicos e físicos, tratam águas residuárias (SOUSA et al., 2000). Estes sistemas intentam reproduzir o que ocorre em áreas alagadas ou banhados em um ambiente fechado e controlado (VYMAZAL, 2014).

Banhados construídos podem ser chamados de wetlands, alagados construídos, leitos de plantas construídos, entre outros nomes. O tratamento de efluentes por banhados construídos teve início na década de 50 na Alemanha (BASTIAN e HAMMER, 1993). A partir de então, foram sendo feitas pesquisas para aumentar a aplicabilidade de sistemas de tratamento que utilizem estas estruturas. Em seu estudo, Kladec et al., (2000), indicou a existência de mais de 6.000 banhados construídos sendo usados no tratamento de esgotos domésticos na Europa e mais de 1.000 sendo utilizados no tratamento de resíduos industriais na América do Norte.

Nos banhados construídos, as macrófitas e o leito suporte de suas raízes permitem a acumulação e fixação de biomassa ativa no sistema. O oxigênio é introduzido no meio líquido (no âmbito das suas raízes) através da atividade fotossintética dessas plantas, realizando ali a decomposição aeróbia de matéria orgânica. Em regiões do banhado onde é grande o período de detenção da massa líquida, acontece o estabelecimento de condições de anaerobiose, nas quais poderá ocorrer a estabilização anaeróbia da matéria orgânica. A comunidade de macrófitas se estabelece pelo consumo de nutrientes como nitrogênio e fósforo, presentes em esgotos domésticos e lixiviados de aterros sanitários (BIDONE, 2007).

Estes sistemas trazem como vantagem baixos custos de construção e operação, quando comparados a sistemas complexos como lodos ativados; baixo consumo de energia e produção de lodo; promoção de um tratamento satisfatório quanto à remoção de matéria orgânica, sólidos em suspensão e macronutrientes (N e P), e ainda a possibilidade de remoção de organismos patogênicos (CHERNICHARO, 2001).

Ainda segundo o mesmo autor, as desvantagens destes sistemas seriam a grande demanda de área para sua implantação, quando comparados com sistemas mais complexos como lodos ativados; possibilidade de colmatção do substrato; possibilidade de formação de curtos-circuitos hidráulicos; necessidade de manejos adequados das macrófitas e recorrentes imprecisões para os critérios de projeto e operação.

Em ITRC (2003) tem-se a caracterização da dinâmica dos poluentes que ocorrem nos banhados, listando quais poluentes podem ser removidos e quais os mecanismos que podem atuar na remoção (Tabela 3).

Componentes/Poluentes	Mecanismos de Remoção
Sólidos Suspensos	Removidos fisicamente por sedimentação e filtração no meio poroso e na própria vegetação
Matéria Orgânica Solúvel ou Insolúvel	Removida por processos biológicos aeróbios e anaeróbios
Nitrogênio Orgânico	(1) removido por sedimentação e filtração quando associado aos sólidos suspensos; (2) removido por incorporação às moléculas complexas que formam o húmus do solo; (3) removido por sua hidrólise para geração de aminoácidos solúveis, que gerarão amônia
Nitrogênio Amoniacal	(1) reduzido em no máximo 10% por volatilização de amônia livre, Metcalf e Eddy (2003); (2) removido por adsorção e troca iônica envolvendo partículas orgânicas do solo e partículas orgânicas carregadas, ficando os conteúdos adsorvidos disponíveis para o crescimento dos vegetais e microrganismos; (3) removidos por nitrificação em condições aeróbias
Nitratos	Não são adsorvidos em função de sua carga negativa, mas podem ser: (1) consumidos pelas macrófitas em períodos de crescimento; (2) removidos por desnitrificação, que ocorre pela ação de bactérias facultativas em sítios anóxicos (que podem ser adjacentes às zonas aeróbias)
Fósforo	(1) assimilado pelas plantas para o seu crescimento, apesar deste efeito ser pouco significativo; (2) precipitado na forma de fosfatos insolúveis; (3) adsorvidos por minerais argilosos e constituintes orgânicos do solo
Metais	(1) retidos por bioacumulação das plantas; (2) retidos por adsorção ao substrato mineral; (3) oxidados pela ação de microrganismos; (4) utilizados na formação de sulfetos insolúveis; (5) formação de quelato junto ao material orgânico e incorporação ao biofilme
Elementos-traço	Removidos por sorção
Microrganismos indicadores de contaminação	Removidos pela combinação de vários mecanismos, como adsorção, predação e decaimento pela ação da radiação solar

Tabela 3 – Dinâmica da remoção de poluentes em sistemas de banhados construídos

Fonte: Adaptado de ITRC, 2003

Segundo Launtenschlager (2001), sistemas de banhados construídos sofrem influência na remoção de nutrientes em função das seguintes condições climáticas (Tabela 4):

Condição Climática	Alterações
Temperatura	Modifica valores de coeficientes de reaeração, velocidades de reações físicas, biológicas e químicas, taxas de volatilização e evapotranspiração
Radiação Solar	Influi diretamente na taxa de crescimento da biomassa das plantas, devido à fotossíntese
Precipitação	Sistemas que ocupem áreas relativamente grandes devem ter o controle hídrico local
Ventos	Modifica taxas de evapotranspiração e as trocas gasosas entre a atmosfera e o meio aquático

Tabela 4 – Dinâmica de alterações em sistemas de banhados devido às condições climáticas
Fonte: Launtenschlager (2001)

Além destes fatores, o solo desempenha papel fundamental neste processo mas depende de suas características e de cada poluente considerado. O conhecimento da camada de solo é fundamental, porque se for argiloso pode dificultar a percolação dos poluentes para o lençol freático. As concentrações dos contaminantes na água a ser tratada, o manejo adequado e as atividades biológicas que ocorrem dentro dos banhados são importantes para o bom desempenho destas como removedoras de poluentes (LAUNTENSCHLAGER, 2001).

3.6.1 Classificação dos Banhados

A classificação dos tipos de banhados pode diferir de um autor para outro. Basicamente, os banhados construídos podem ser classificados segundo o seu regime hidráulico: seja em fluxo superficial (FS) ou em fluxo subsuperficial (FSS); e segundo a direção do fluxo de esgoto através de seu leito: seja em fluxo horizontal (FH) e fluxo vertical (FV). Banhados construídos subsuperficiais podem apresentar fluxo vertical ou horizontal. Vymazal (2011), ainda determinou outra classificação: banhados híbridos.

Fluxo Superficial (FS) ou Fluxo Horizontal (FH)

Nesta modalidade, o fluxo de efluente percorre vagarosamente a superfície do solo e flui no sentido horizontal, saindo pelo lado oposto (Figura 10). O solo utilizado apresenta baixa impermeabilidade, sendo geralmente solos argilosos. O ambiente neste sistema é geralmente aeróbio próximo à superfície da água e tende a condições anóxicas em direção ao fundo. O próprio solo fornece condições de desenvolvimento para as plantas e o efluente fica distribuído na profundidade de 0,1 a 0,6 m. Os melhores resultados são como tratamento terciário (VALENTIM, 1999; DORNELAS, 2008; SALARO JUNIOR, 2008).

Apresentam como vantagem a operação do sistema dispensando o uso de bombas e possui uma maior eficiência na eliminação de patógenos, devido a um TDH mais elevado (PLATZER et al., 2007).

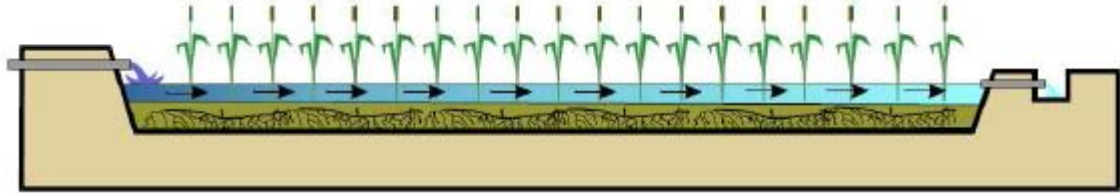


Figura 10 - Banhado construído de fluxo horizontal ou horizontal superficial
Fonte: Salatti (2006)

Fluxo Subsuperficial (FSS)

Nos banhados de fluxo subsuperficial (Figura 11) o nível d'água não ultrapassa o do meio filtrante, ou seja, o fluxo d'água não corre livremente na superfície como no caso anterior. O afluente escoa em contato com as zonas das raízes e rizomas das macrófitas. Para a composição do meio filtrante que dará suporte para o crescimento das plantas podem ser utilizadas pedras, cascalhos, areia ou solo. Esse tipo é mais recomendado para o pós-tratamento de efluentes de tanques sépticos e reatores anaeróbios (MOTA e VON SPERLING, 2009). O fluxo subsuperficial pode ser vertical ou horizontal.

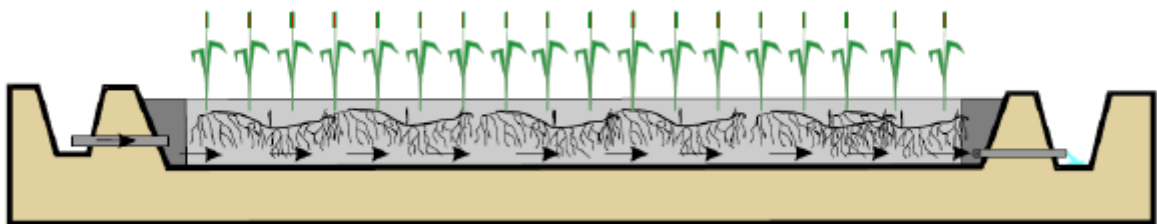


Figura 11 - Banhado construído de fluxo subsuperficial horizontal
Fonte: Salatti (2006)

O meio filtrante tem uma superfície de contato que aumenta o potencial de degradação dos contaminantes devido ao crescimento do biofilme. Desta forma, a superfície do efluente não fica exposta a atmosfera e conseqüentemente possui menor influência nas variações de temperatura interna, principalmente em regiões em que o clima é mais frio. Assim, não oferecerem condições para o desenvolvimento e proliferação de mosquitos (VALENTIM, 1999; SALARO JUNIOR, 2008). Segundo Salaro Junior (2008), este sistema é muito utilizado no tratamento secundário de efluentes em pequenas comunidades, tanto nos Estados Unidos,

Austrália e África do Sul quanto na Europa. O tempo de detenção hidráulica varia de acordo com a vazão afluente e seu volume.

Fluxo Vertical (FV)

Os banhados construídos de fluxo vertical (Figura 12) são sistemas que geralmente apresentam uma alimentação intermitente, constituindo um típico filtro com leito para suporte de uma vegetação plantada com recolhimento do efluente tratado no fundo da unidade. Essa concepção apresenta como maior vantagem um menor requisito de área, devido a uma distribuição numa superfície de entrada maior e um uso mais eficiente do volume do filtro, além de apresentar uma maior oxigenação no meio filtrante ocasionado pela intermitência da sua alimentação (PLATZER et al., 2007).

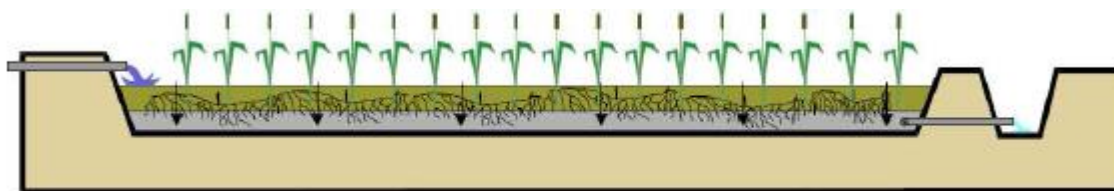


Figura 12 - Banhado construído de fluxo vertical
Fonte: Salatti (2006)

Este sistema possui alta capacidade de reduzir a carga orgânica e favorece os processos de nitrificação. Apresentam suficiente aeração e possuem distribuição uniforme para garantir a aeração do solo (PLATZER, 2000; SALARO JUNIOR, 2008; SANDES, 2008)

Banhados Híbridos

No intuito de buscar mais eficiência nos tratamentos de efluentes, estão sendo estudadas diversas configurações de banhados em série. Banhados híbridos são combinações de banhados construídos, de diferente tipologia ou não. Podem vir tanto da constituição de dois leitos iguais em série ou do emprego de um número determinado de leitos de diferente composição.

Um dos modelos de banhados híbridos mais estudados e usados no mundo são a combinação de leitos de fluxo vertical e horizontal, com apenas uma etapa. O leito de fluxo vertical é o primeiro porque remove os sólidos, mas também tem a capacidade de remover matéria orgânica e obter alta nitrificação; o fluxo horizontal proporciona a desnitrificação, reduzindo a concentração de nitrogênio na saída.

Outra possível combinação são os banhados de fluxo horizontal seguidos de leitos de fluxo vertical. Observou-se neste processo boa remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica. Para que ocorra a nitrificação, porém, precisa-se de recirculação do efluente tratado, para que ocorra a remoção do nitrogênio por desnitrificação (VYMAZAL, 2005).

Embora existam algumas semelhanças entre os sistemas natural e banhados construídos, é possível verificar diferenças. No sistema natural ocorre maior interação climática e modifica a concentração dos poluentes, fator este que compromete sua eficiência. O sistema construído possui maior controle devido às condições de contornos serem fixas e imutáveis. Quando empregado sem controle, pode ocorrer a eutrofização, necessitando um limite da produção de plantas (PACHECO, 2004).

3.6.2 Plantas e Material Filtrante (recheio) Utilizados nos Banhados

Dentre as diversas espécies de macrófitas que podem ser utilizadas em sistemas de banhados construídos, Stottmeister et al., (2003) destacam as: *Phragmites australis*, *Juncus spp.*, *Scirpus spp.*, *Typha angustifolia*, *Typha latifolia*, *Iris pseudacorus*, *Acorus calamus*, *Glyceria maxima* e *Carex spp.* No entanto, apesar de todas essas espécies serem adequadas, as mais empregadas são os tipos de canas (*Phragmites spp.*), de juncos (*Juncus spp.*) e taboas (*Typha spp.*).

As plantas são escolhidas de acordo com a natureza do tratamento a ser empregado e podem ser utilizadas uma ou mais espécies combinadas, de acordo com o propósito pré-estabelecido para o tratamento do efluente.

Para escolha das plantas a serem utilizadas deve-se levar em conta: (1) aquelas que possuem o hábito aquático, sendo flutuantes ou emergentes; (2) aquelas espécies nativas locais, devido à maior facilidade de adaptação às condições climáticas existentes (ZANELLA, 2008); (3) aquelas que possuem uma rede de aerênquimas muito bem desenvolvidas para suprir a demanda de oxigênio pelas raízes (BAHLO, 1996 *apud* KAICK, 2002); (4) adaptabilidade ao clima local; (5) alta taxa fotossintética; (6) alta capacidade de transporte de oxigênio; (7) capacidade de assimilação de poluentes; (8) resistência a pragas e doenças; (9) sistema radicular bem desenvolvido (SILVA, 2007).

As macrófitas podem ser divididas em 5 grupos ecológicos: emersas ou emergentes, com folhas flutuantes, submersas livres, submersas enraizadas e macrófitas flutuantes. Esta classificação pode ser observada na Figura 13.

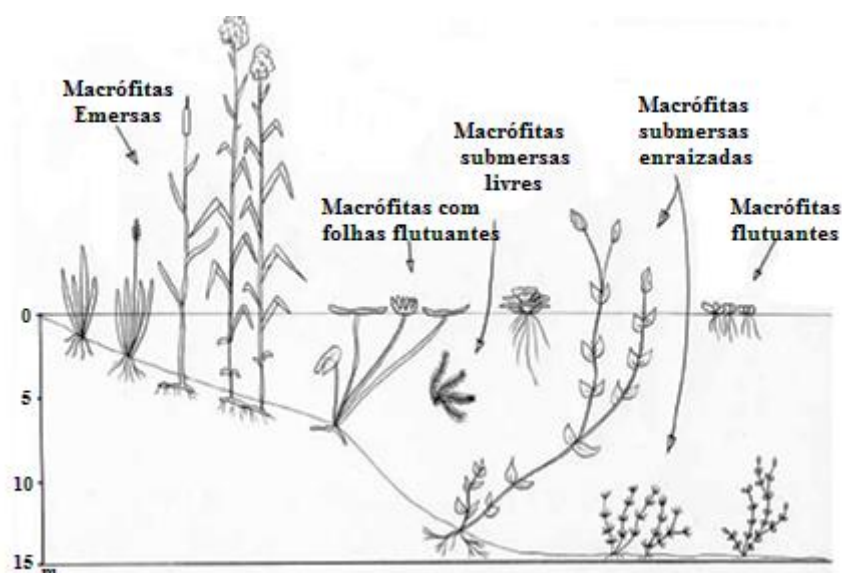


Figura 13 - Comunidade vegetal e grupos ecológicos de macrófitas aquáticas
Fonte: Esteves (1998)

A Tabela 5 apresenta as principais funções das macrófitas em sistema de banhados artificiais (BRIX, 1997).

Propriedade da Macrófita	Função do Processo de Tratamento
Tecidos das partes emergentes	<ul style="list-style-type: none"> - Armazenar nutrientes; - Reduzir o crescimento do fitoplâncton; - Reduzir a velocidade do vento (evitando a poluição do ar com levantamento de partículas); - Servir de isolante térmico durante o inverno; - Tornar o sistema esteticamente satisfatório.
Tecidos das partes submersas	<ul style="list-style-type: none"> - Efeito filtrante; - Promover área superficial para o desenvolvimento de biofilme; - Reduzir a velocidade do fluxo (aumentando a sedimentação); - Excretar oxigênio fotossintético (aumentando a degradação aeróbia); - Absorver nutrientes.
Raízes e rizomas no sedimento	<ul style="list-style-type: none"> - Absorver nutrientes; - Liberar antibióticos; - Liberar oxigênio (aumentando a degradação e a nitrificação); - Estabilizar a superfície do sedimento (diminuindo a erosão); - Prevenir a obstrução do meio em sistema de fluxo vertical.

Tabela 5 - Principais funções das macrófitas em banhados artificiais
Fonte: Brix (1997)

O balanço hídrico nos sistemas de banhados é a relação da variação entre a quantidade de efluente que entra neste sistema, somado a água da chuva incidente sobre ele e a quantidade de água que sai do sistema, somada às perdas de líquido por evaporação (incidência do sol que pode drenar por completo o sistema) e pela evapotranspiração dos vegetais (FERREIRA, 2006).

Para a constituição do substrato pode ser utilizado como material resíduo de mineração (areia, silte, cascalho, brita), casca de arroz, palha, pneu picado, entre outros, que permitem o escoamento do efluente pelos espaços vazios. Além de funcionar como meio suporte para a fixação das plantas, o substrato, de acordo com sua permeabilidade, permite a formação de espaços vazios que facilitam o escoamento do esgoto ou da água poluída a ser tratada. O substrato é um grande aliado às raízes das macrófitas aquáticas, porque é o local ideal para remoção de nutrientes e formação do biofilme microbiano. Ele deve ser capaz de manter por longo período de tempo as condições de fluxo do efluente, sendo capaz de promover adsorção de compostos inorgânicos como amônia (NH_4) e ortofosfato (PO_4). (MARQUES, 1999; SEZERINO, 2006; SALARO JUNIOR, 2008).

3.6.3 Tratamento de Lixiviados em Banhados Construídos

Sistemas de banhados construídos são utilizados para o tratamento dos mais diversos tipos de efluentes e contaminantes, tais quais: contaminantes químicos (pesticidas, químicos nocivos, poluentes orgânicos, metais pesados, corantes, etc); microrganismos vivos nocivos (bacteriófagos, coliofagos, etc), efluentes industriais ou domésticos (lixiviados, águas residuais em geral, etc), resíduos provenientes dos mais diversos processos de tratamento de água (lodo), entre outros.

No caso do lixiviado proveniente de aterro sanitário, pode-se garantir uma alta eficiência de remoção de certos componentes extremamente agressivos e tóxicos desse efluente. Apesar da complexibilidade do lixiviado, como sua alta concentração de amônia, pode-se garantir a sobrevivência das plantas utilizadas no processo, bem como a redução de hidrocarbonetos voláteis (BTEX), redução de HPA (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), PCB's, (Bifenilos Policlorados), remoção e absorção de vestígios de metais. Porém, por se tratar de um sistema natural onde a interação, ainda misteriosa em seus pormenores, que ocorre entre as plantas, substratos, filtros e condições naturais dependerem unicamente dos mecanismos existentes na ligação desses fatores, dificulta a garantia da obtenção de valores próximos a 99% ou mais de eficiência de remoção (KADLEC e ZMARTHIE, 2010).

Alguns estudos comprovam a viabilidade da aplicação de banhados construídos para o polimento final do tratamento de lixiviados. Fleck (2003), realizou sua pesquisa avaliando o desempenho de um banhado construído de fluxo subsuperficial cultivado com *Typha latifolia* para o polimento de um lixiviado de aterro sanitário previamente tratado aeróbia e anaerobicamente. Foram registradas remoções de 58,18% de DBO_5 , 40,71% de DQO, 26,96% de fósforo, 78,52% de NTK, 55,96% de nitrogênio (todas as formas), e 34,24% de cromo total,

no período mais estável de funcionamento do banhado. As cargas orgânicas médias semanais aplicadas foram de $15,67 \text{ gDBO}_5(\text{m}^2\text{sem})^{-1}$, $7,38 \text{ gDQO}(\text{m}^2\text{sem})^{-1}$, $7,39 \text{ gNTK}(\text{m}^2\text{sem})^{-1}$ e $65,72 \text{ mgP}(\text{m}^2\text{sem})^{-1}$.

Bidone (2007), realizou sua pesquisa com banhados de fluxo subsuperficial e superficial, construídos em escala real, para tratar lixiviado de aterro sanitário proveniente de filtros anaeróbios. As espécies utilizadas foram a *Typha subulata* e *Scirpus californicus*. O autor concluiu ser necessário um pré-tratamento anaeróbio e outro aeróbio que promova a nitrificação, pois assim a remoção de N-amoniacal poderá alcançar 90% nos banhados. As macrófitas utilizadas não resistem às elevadas quantidades de nitrogênio verificadas nos lixiviados durante a fase de adaptação, sendo assim, também seria interessante promover a diluição do lixiviado, quando das primeiras aplicações do líquido nos banhados.

Barros (2013), fez sua pesquisa com banhados em pequena escala para tratar lixiviados provenientes do Centro de Tratamento de Resíduos de Gericinó (RJ). Os banhados montados utilizaram *Typha latifolia* como plantas de estudo, por sua grande capacidade de metabolização da matéria orgânica (nas zonas de raízes), consumo de nutrientes e evapotranspiração. Os resultados obtidos mostram que os banhados são sistemas promissores para o tratamento de lixiviado, pois apresentam uma boa eficiência de remoção para DQO, COT, cloreto e turbidez, sendo provavelmente filtrado pela ação do substrato, bem como pelas raízes das plantas.

3.7 ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA E ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS NA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

3.7.1 Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) na água

A matéria orgânica na água pode estar na forma dissolvida (MOD) ou particulada (MOP). A MOD é definida como aquela que atravessa um filtro com poros de 0,45 µm, e a MOP é aquela que fica retida neste filtro. A MOD dissolvida é aquela que forma a maior parte da matéria orgânica na água (SLOBODA, 2007).

As concentrações de matéria orgânica em águas residuárias usualmente são medidas por métodos indiretos, que dizem respeito aos parâmetros coletivos não específicos tais como DBO, DQO e COT.

Geralmente, a concentração de substâncias húmicas aquáticas (SHA) é medida por parâmetros indiretos tais como cor verdadeira, absorvância a 254 nm, entre outros, ou diretamente pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) (SLOBODA, 2007).

Levando em consideração que a análise de COD detecta uma vasta e complexa variedade de compostos presentes na MOD, sua caracterização qualitativa se torna uma informação importante para o entendimento de sua dinâmica. Uma das abordagens para a determinação da qualidade do COD são as medições espectroscópicas para estimar a sua composição funcional aproximada, propriedades, biodisponibilidade, suscetibilidade a reações fotoquímicas, sua fonte e seu grau de humificação (KORSHIN et al., 1996; CALACE, 1998; FUENTES, 2006; FONG e MUERTECZA, 2007).

Como a determinação do COD mede todos os compostos orgânicos dissolvidos, tanto alóctones (fonte externa de MO), quanto autóctones (quando é formado a partir de processos internos dos corpos d'água, como a produção fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas) e a absorvância (A) e a fluorescência (F) são mais representativas da fração alóctone, a combinação da medida COD, absorvância e fluorescência fornecem informações sobre a origem da MOD, através da análise de amostras filtradas, não havendo a necessidade de separação ou pré-concentração (CHEN et al., 2002; LU et al., 2003). Isto é possível porque as SH podem compor até 80% da MOD (MALCOM, 1990).

Os efluentes domésticos possuem muitos grupos cromóforos (responsáveis pela fluorescência), tais como as substâncias húmicas, lignina, esteróides, fenóis, ácidos não voláteis, óleos, proteínas, enzimas, co-enzimas, pigmentos, vitaminas, surfactantes, metabólitos primários ou secundários. Essas substâncias apresentam uma emissão de

fluorescência característica, mas nos efluentes elas se encontram misturadas, e o espectro resultante é relativamente complexo (AHMAD e REYNOLDS, 1995).

A análise do espectro de fluorescência pode indicar a presença de certos compostos orgânicos, como ácidos húmicos e fúlvicos, a partir dos picos medidos em comprimentos de onda característicos. Assim, a fluorescência de uma amostra de água pode fornecer informação relativa às substâncias cromóforas presentes.

3.7.2 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica contém compostos que podem ser convenientemente agrupados em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas incluem aquelas com características químicas bem definidas, como carboidratos, proteínas, aminoácidos, gorduras, graxas e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Essas substâncias são facilmente atacadas por microrganismos e tem persistência relativamente baixa. Já as substâncias húmicas (SH), em contraposição, são mais estáveis. São ácidos de coloração escura, tanto alifáticos quanto aromáticos, quimicamente complexos, hidrofílicos e com alto peso molecular (DI BERNANDO e DANTAS, 2005).

As substâncias húmicas são reconhecidas como substâncias de grande heterogeneidade e complexidade, e pode-se dizer que as SH referem-se à matéria orgânica presente no meio ambiente que origina-se da decomposição de qualquer material orgânico, como plantas e detritos animais, microfauna, bioresíduos, pesticidas, etc. (KANG et al., 2002).

As substâncias húmicas não exibem mais as características químicas e físicas normalmente associadas a compostos orgânicos de estruturas bem definidas (PICCOLO e CONTE, 2001).

Parte da matéria orgânica depositada no aterro não é degradada ao ponto de ser mineralizada. Uma fração macromolecular permanece. A essas novas substâncias, extremamente recalcitrantes, dá-se o nome de substâncias húmicas (FLECK, 2003).

Em águas naturais as SH apresentam concentrações variando desde 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$, em aquíferos, até 30 mgL^{-1} em águas superficiais. Constituem 40-60% do carbono orgânico dissolvido na água natural e apresentam um peso molecular entre 500 e 5000 uma. A composição de tais substâncias é de aproximadamente 50% de carbono, 35-40% de oxigênio, 4-5% de hidrogênio, 1-2% de nitrogênio e menos de 1% de enxofre e fósforo. Os grupos funcionais importantes presentes nas SH são os carboxílicos e os fenólicos (SUFFET e MACCARTHY, 1989, *apud* BRUM, 2005). Jones e Bryan (1998) *apud* Silva (2009) dividem as substâncias húmicas em três classes de compostos:

- Ácidos fúlvicos – compostos solúveis em água em todas as condições de pH;
- Ácidos húmicos – solúveis em $\text{pH} > 2$;
- Húmus (humina) – insolúvel em quaisquer faixas de pH.

Geralmente, 90% das substâncias húmicas aquáticas dissolvidas em águas são constituídas de ácidos fúlvicos, e o restante (10%) são os ácidos húmicos (ROCHA e ROSA, 2003). Na caracterização destas substâncias húmicas, os ácidos húmicos (AH) apresentam estruturas mais complexas, tendo maior massa molecular e quantidade de anéis aromáticos que os ácidos fúlvicos (AF), podendo assim serem diferenciados (CHIN et al., 1994).

A Figura 14 apresenta a estrutura molecular de um ácido húmico segundo Jones e Bryan (1998) *apud* Brum (2005). De acordo com Jones e Bryan (1998) *apud* Silva (2009), essas macromoléculas possuem certa complexidade química e estrutural, o que torna difícil a sua caracterização, sendo que vários métodos de determinação de massa molecular de polímeros têm sido aplicados para tais compostos, incluindo a medida de propriedades coligativas, técnicas de cromatografia, ultrafiltração, ultracentrifugação e viscosimetria.

A concentração de substâncias húmicas em ambientes aquáticos naturais é muito baixa, em torno de 10 mgL^{-1} (REUTER e PERDUE, 1977). Desta forma, poucas técnicas analíticas possuem sensibilidades suficientes para a determinação de sua concentração (KLAVINS et al., 1999).

No caso de lixiviado de aterro sanitário, Kang et al., (2002) realizaram estudo sobre a caracterização das substâncias húmicas extraídas dos aterros sanitários da Coreia do Sul, com diferentes idades (<5 anos; 5-10 anos; >10 anos). Eles relatam em seus estudos que 50 a 60% do conteúdo de DQO do lixiviado na fase metanogênica (estabilizado), descrita em função de pH e da idade do aterro, eram constituídos por substâncias húmicas. Observou-se um aumento no peso molecular das substâncias húmicas extraídas dos lixiviados com o aumento da idade dos aterros. O ácido húmico comercial Sigma-Aldrich foi utilizado como referência no estudo e, em comparação a ele, as substâncias húmicas dos lixiviados apresentaram menor grau de humificação, predominando as frações de menor peso molecular.

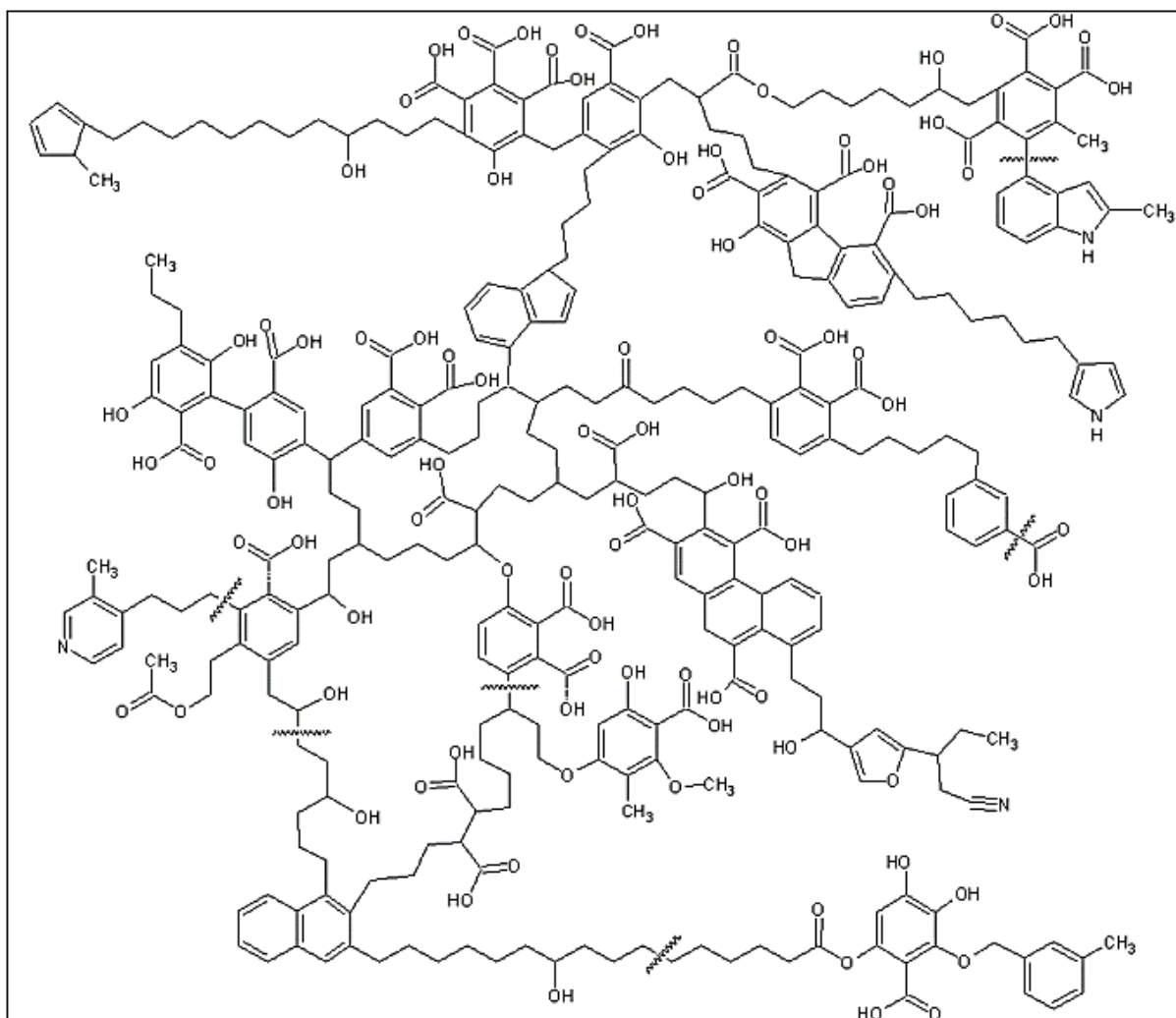


Figura 14 - Estrutura molecular de um ácido húmico conforme Jones e Bryan (1998)
 Fonte: Brum (2005)

As SH são conhecidas por afetar significativamente o comportamento de alguns poluentes no meio ambiente tais como: (1) complexação de metais pesados como Mn, Pb e Fe, dificultando sua remoção, especiação e toxicidade, (2) solubilização e adsorção de poluentes hidrofóbicos, (3) crescimento mineral e dissolução e (4) comportamento redox em solos (BARTSCHAT et al., 1992; NEDERLOF et al., 1993; CHIOU et al., 1986; CHIN e WEBER, 1989; SCOTT et al., 1998; *apud* KANG et al., 2002)

Ainda pode-se citar que a presença de SH em águas naturais que passarão por tratamento para consumo humano pode gerar alguns problemas como a redução da eficiência do processo de desinfecção, servir como substrato para o crescimento de microrganismos na rede de distribuição e/ou reservação de água tratada, e ainda podem reagir com os desinfetantes produzindo substâncias com sabor e odor desagradáveis, algumas das quais são tóxicas e potencialmente cancerígenas (CONSTANTINO, 2008). Para Sloboda, (2007), a otimização do processo de coagulação visando à remoção de matéria orgânica dissolvida (MOD), pode

resultar numa dosagem de coagulante relativamente alta, além de, em muitos casos, ser elevada a quantidade de alcalinizante ou de acidificante para ajustar o pH de coagulação.

3.7.3 Espectroscopia de Fluorescência

Luminescência é a propriedade que numerosas substâncias tem de emitir luz sob o efeito de uma excitação que pode ser mecânica (triboluminescência), térmica (termoluminescência ou crioluminescência), elétrica (eletroluminescência), química (quimioluminescência), biológica (bioluminescência), ou ainda luminosa, causada por radiação ultravioleta ou na região do visível (fotoluminescência). Sendo fluorescência se o fenômeno for instantâneo ou fosforescência se ocorrer um lapso entre a excitação e a emissão (NOVOTNY, 2002).

Na espectroscopia de fluorescência ocorre um processo de emissão no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de um feixe de radiação eletromagnética. A espécie excitada relaxa, retornando ao estado inicial, emitindo o seu excesso de energia como fótons (SKOOG et al., 1996; *apud* BARRIQUELLO, 2005). Portanto, o fenômeno da fluorescência é o resultado do decaimento radioativo resultante do retorno de um elétron para o seu estado fundamental.

Como outra conceituação, pode-se dizer que a fluorescência é a capacidade de uma substância de emitir luz quando exposta a radiações do tipo ultravioleta (UV), raios catódicos ou raios X. As radiações absorvidas (invisíveis ao olho humano) transformam-se em luz visível, ou seja, com um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (VOGEL et al., 2002; LACOWICZ, 2009).

No estado fundamental os elétrons da molécula ocupam o nível de menor energia vibracional, mas ao serem excitados podem ser promovidos para qualquer nível vibracional de um estado excitado (Figura 15). Cerca de 10^{-12} s depois ocorre a relaxação vibracional do estado eletrônico em que ele se encontra (SANTOS, 2006).

A molécula pode continuar perdendo energia por processos não radioativos até que o elétron excitado retorne ao estado fundamental ou o elétron pode permitir a diferença de energia na forma de radiação. Essa emissão é chamada de fluorescência e terá sempre uma energia menor que a energia de excitação da molécula devido à relaxação vibracional e a outros processos não radioativos que possam ocorrer (SKOOG et al., 2002).

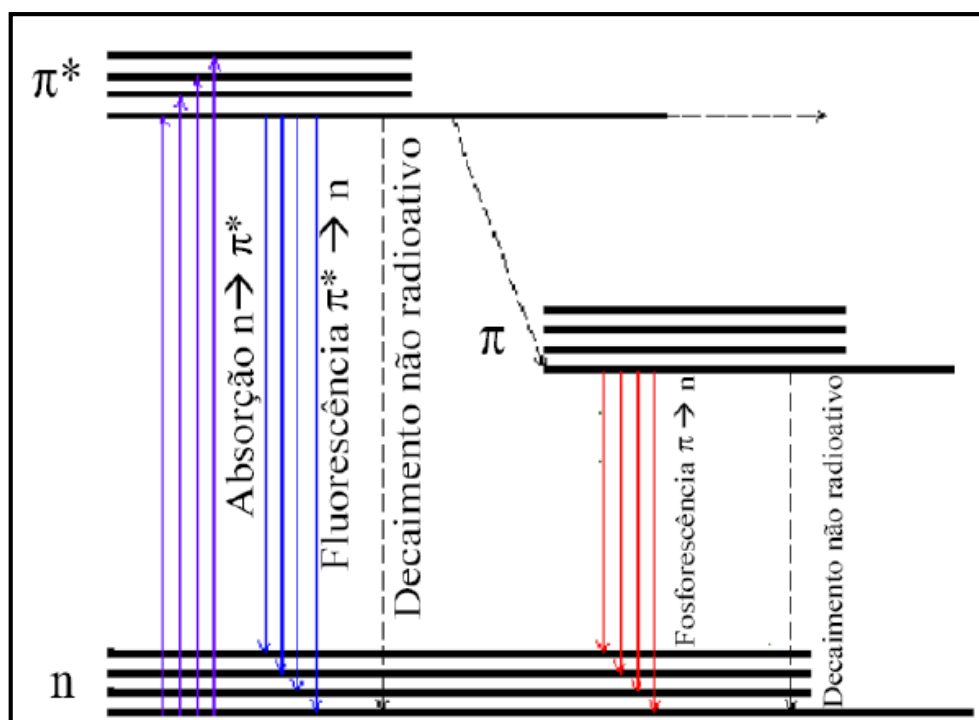


Figura 15 – Transição eletrônica na fluorescência molecular

Fonte: Santos, 2006

Transições típicas desse tipo envolvem a promoção de elétrons não-ligantes (n) ou ligantes (π) para orbitais antiligantes (π^*). O processo de fluorescência envolve a emissão de fótons menos energéticos (maior λ) do que aqueles absorvidos para produzir o estado excitado, sendo um processo rápido, que dura de 10^{-9} a 10^{-6} s.

As transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem mudança de spin eletrônico, apresentando assim tempo de vida curto. A fluorescência mais intensa e útil é encontrada em compostos contendo grupos funcionais aromáticos com níveis de transição $\pi \rightarrow \pi^*$, de baixa energia (SKOOG, et al., 2002). Compostos contendo estruturas alifáticas, alicíclicas carbonílicas ou estruturas de ligações duplas altamente conjugadas também podem apresentar fluorescência, mas em menor número se comparado ao dos sistemas aromáticos. Esses processos são altamente prováveis em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons desemparelhados como oxigênio e nitrogênio ou sistemas aromáticos e/ou alifáticos insaturados capaz de um elevado grau de ressonância, como delocalização de elétrons, e este é o caso das substâncias húmicas (SENESI, 1992).

Piccolo (2002), propôs que as SH são associações supramoleculares de moléculas heterogêneas relativamente pequenas, não associadas por ligações covalentes, mas por interações mais fracas como as de van der Waals, π - π , CH- π e ligações de hidrogênio. Os AF são originados, principalmente, pela associação de pequenas moléculas hidrofílicas que apresentam grupos funcionais ácidos, os quais mantem seus constituintes solúveis em qualquer

faixa de pH. Já os AH seriam originados principalmente pela associação de compostos hidrofóbicos, que são estáveis em pH neutro devido as forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, π - π , CH- π) (PICCOLO, 2002; CONTE et al., 2007).

O aumento da extensão do sistema eletrônico π e a presença de átomos de hidrogênio na estrutura das substâncias húmicas tem o efeito de diminuir a separação energética entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Logo, a energia do fóton emitido será menor deslocando o comprimento de onda da emissão fluorescente para valores maiores, o mesmo ocorrendo com substituintes contendo grupos carbonila, hidroxila e amino (SENESI, 1992).

A intensidade de fluorescência diminui com o aumento do tamanho molecular, ocorrendo um deslocamento do pico de emissão para o vermelho, ou seja, para comprimento de ondas maiores (EWALD et al., 1988 *apud* NOVOTNY, 2002).

O espectro de fluorescência pode ser obtido em três formas, sejam elas emissão, excitação e varredura de excitação e emissão sincronizada. O espectro de emissão é obtido medindo-se a intensidade relativa da radiação emitida como uma função do comprimento de onda (λ), a um comprimento de onda de excitação constante. O espectro de excitação é obtido medindo-se a intensidade de luminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado. O espectro de varredura sincronizada de excitação é obtido pela medida da intensidade de fluorescência durante uma varredura simultaneamente de ambos os comprimentos de onda, excitação e emissão, e, mantendo constante entre eles, uma diferença de comprimento de onda otimizada tal que: $\Delta \lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ (BARRIQUELLO, 2005).

Os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam picos de intensidade de emissão de radiação nos seguintes comprimentos de onda (BAKER e GENTY, 1999):

- Ácido fúlvico: λ de excitação e emissão entre 250 a 260 nm, e 380 a 460 nm, respectivamente;
- Ácido húmico: λ de excitação e emissão entre 300 a 340 nm, e 410 a 480 nm, respectivamente.

O ácido húmico apresenta comprimentos de onda de excitação e emissão maiores e intensidade de fluorescência menores que do ácido fúlvico devido a: (1) a presença de frações de menor peso molecular no ácido húmico, (2) um maior grau de aromaticidade e policondensação em ácidos húmicos, enquanto o ácido fúlvico tem um caráter mais alifático, (3) uma maior quantidade de grupos constituintes com elétrons livres, como carbonilas e carboxilas, em ácido húmico do que em ácido fúlvico, (4) maior ocorrência de ligações inter e/ou intramolecular no ácido húmico e, (5) reabsorção da radiação emitida por outros centros absorventes da molécula, ou de moléculas vizinhas (SENESI et al., 1991).

Diversos pesquisadores tem estudado a fonte do COD em águas. Uma das características do COD que permite identificar sua fonte é seu grau de humificação. Isso é possível porque os processos de formação das SH's são diferentes nos meios terrestres e aquáticos. Nos solos, há pelo menos quatro rotas de formação de substâncias húmicas e duas delas envolvem modificações da lignina (THURMAN, 1985), gerando moléculas húmicas com grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio. Já nos ambientes aquáticos, as SH's são formadas por outras rotas, dando origem a moléculas mais simples, com uma maior quantidade de carbono alifático (WETZEL, 2001). Estas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças nas análises espectroscópicas nas regiões do ultravioleta e visível e por emissão de fluorescência

Westerhoff e Anning, (2000) utilizaram os espectros de emissão (λ_{em}), aplicando o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) de 370 nm, para a caracterização do COD em termos de compostos aromáticos. Estes autores empregaram, para distinguir a fonte da matéria orgânica, o comprimento de onda que apresenta o máximo de intensidade emitida (PW): caso essa intensidade máxima seja em comprimentos de onda menores que 450 nm, predomina COD de fonte autóctones; caso a máxima intensidade seja obtida em comprimentos de onda maiores que 450 nm, predomina COD de fonte alóctone (maiores quantidades de substâncias húmicas dissolvidas).

Os espectros de fluorescência de emissão sincronizada são frequentemente utilizados para determinar algumas bandas de absorção da MON e apresentam maiores informações do que os espectros de emissão ou excitação de fluorescência. Algumas bandas são características de determinados compostos e alguns picos comumente encontrados nos espectros sincronizados ($\Delta\lambda = 18$ nm) da MON são: para as substâncias húmicas: bandas próximas de 450 nm relacionadas aos AF's e bandas entre 465 e 500 nm relacionadas aos AH's (SENESI, 1990; PEURAVUORI, et al., 2002). Alguns estudos (MA, et al., 2001; CHEN et al., 2002) evidenciaram presença de bandas de intensidade de fluorescência na região de $\lambda_{exc} = 280$ nm e $\lambda_{em} = 298$ nm, durante a caracterização de esgotos domésticos, porém, também é atribuído a essas bandas os aminoácidos aromáticos e outros ácidos voláteis contendo estruturas altamente conjugadas (PEURAVUORI, et al., 2002).

O pico entre 270 a 310 nm é considerado como semelhante a proteínas (FERRARI e MINGAZZINI, 1995; PEURAVUORI et al., 2002; CHEN et al., 2003), ou proveniente da emissão de fluorescência de compostos monoaromáticos (FERRARI e MINGAZZINI, 1995). Para Ferrari e Mingazzini (1995), este pico (270-310 nm) é proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. De acordo com os mesmo autores, o pico de 310-370 nm está relacionado

a dois anéis aromáticos, o pico de 370-400 nm ao ácido fúlvico e de 470 nm ou mais, ao ácido húmico.

Ainda sobre espectros de varredura sincronizada, Peuravuori et al., (2002) dividem o espectro de varredura sincronizado ($\Delta\lambda=18\text{nm}$) em: 330/348nm - (excitação/emissão) característico de compostos com 2 anéis aromáticos (semelhantes aos naftalenos); 355/373nm – policíclicos aromáticos com 3 ou 4 anéis; 400/418nm – policíclicos aromáticos com 5 anéis; 460/478nm – policíclicos aromáticos com sete ou mais anéis, ou de lignina que emitem fluorescência nesta região.

Um dos primeiros estudos a utilizar a técnica de matriz excitação-emissão de fluorescência (MEE) na avaliação de MOD foi realizado por Coble, (1996). A autora comprovou a presença de cinco picos principais de fluorescência que podem estar relacionados com a matéria orgânica, sendo eles: pico T (Ex/Em 275/340 nm) às substâncias simples e semelhantes a proteínas (Triptofano); pico B (Ex/Em 225 e 275/310 nm) a materiais lábeis e semelhantes a proteínas (Tirosina); pico M (Ex/Em 312/380-420 nm) às substâncias húmicas aquáticas; pico A (Ex/Em 260/380-460 nm) e o pico C (Ex/Em 350/420-480 nm) referentes às substâncias húmicas terrestres. Hudson et al., (2007), referenciaram também outro pico de intensidade de fluorescência para o Triptofano (pico T₂) que está na região de Ex/Em 225/340 nm, indicando ser de material de rápida e fácil biodegradação, sendo reduzidos em até 90% nas estações de tratamento de esgotos.

Hudson et al., (2007), consideraram os picos T e B, das proteínas Triptofano e Tirosina, não somente como material lábil fitoplanctônico, mas também como bandas originárias da emissão de fluorescência de substâncias lábeis, provenientes de esgotos domésticos, podendo caracterizar regiões afetadas por ações antrópicas.

Azevedo et al., (2008), empregaram técnicas espectroscópicas de fluorescência e absorvância UV/VIS para analisar qual era a fonte (alóctone ou autóctone) da matéria orgânica dissolvida na planície de inundação do rio Paraná-PR. Para tal, foram estudadas as relações de absorvância/COD (A/COD), intensidade de fluorescência/COD (IF/COD), as intensidades de fluorescência emitidas (FR) e o comprimento de onda de máxima intensidade (PW). As substâncias húmicas foram extraídas de acordo com Thurman e Malcolm, (1981). Para as análises de fluorescência foram obtidos espectros de emissão (excitação em 314 e 370nm) na região de 300 a 600nm; de varredura sincronizada com excitação de 250 a 600nm ($\Delta\lambda=18\text{nm}$) e os de matriz excitação-emissão, com varredura de 200 a 500 nm de excitação e de 300 a 600 nm de emissão. Alguns dos espectros obtidos foram semelhantes aos do ácido fúlvico extraído do solo do entorno dos ambientes aquáticos em estudo, indicando que a fonte de matéria orgânica é pedogênica.

Estudos espectroscópicos também foram realizados por Kramer et al., (2013) para avaliar a fonte e a estrutura molecular da MOD de cinco rios da Bacia do Alto Iguaçu-PR. Através dos resultados obtidos, foi possível verificar se a matéria orgânica presente era de fácil ou de difícil degradação. Nos espectros de contorno das Matrizes de Excitação e Emissão (MEE), foi possível observar bandas características de esgotos e materiais autóctones. Um dos rios analisados apresentou um pico de intensa fluorescência na região denominada de “A”, de 250/425 (Ex/Em), e pico “C” de 350/425 nm (Ex/Em), que segundo Coble et al., (1998), é uma região que caracteriza ácido fúlvico. As bandas de emissão semelhantes das proteínas Triptofano (T₁, Ex/Em, 275/340 nm; T₂, Ex/Em, 225/340 nm) e da Tirosina (B, Ex/Em, 225/310) também foram observadas.

A espectrometria de fluorescência tem sido amplamente utilizada e difundida para analisar a matéria orgânica dissolvida em rios, lagos e águas subterrâneas, mas o mesmo não tem acontecido para efluentes, especialmente em lixiviados de aterros sanitários, que possui MOD fluorescente.

A fração húmica dos lixiviados é pequena em tamanho molecular e menos aromática do que ácido húmico comercial Sigma-Aldrich. A aromaticidade e o tamanho molecular da fração húmica dos lixiviados aumenta com a idade do lixiviado, sugerindo um aumento da sua humificação (KANG et al., 2002). Lixiviados mais velhos possuem uma ampla fração de compostos moleculares de elevado peso molecular, e lixiviados mais jovens possuem uma variedade de compostos com baixo peso molecular.

Existem poucos estudos sobre espectrometria em lixiviados. Baker e Curry (2004), investigaram a matriz excitação e emissão (MEE) de fluorescência de lixiviados de 3 aterros sanitários situados na Inglaterra. As propriedades fluorescentes foram caracterizadas pelas análises de fluorescência em $\lambda_{ex} = 220-230$ nm e $\lambda_{em} = 340-370$ nm, onde a fluorescência é devida a componentes xenobióticos da matéria orgânica, como o naftaleno, assim como pelas análises de fluorescência em $\lambda_{ex} = 320-360$ nm e $\lambda_{em} = 400-470$ nm, devida a fração de ácido fúlvico de alto peso molecular. Os lixiviados foram caracterizados por gerarem uma alta intensidade de fluorescência em $\lambda_{ex} = 220-230$ nm e $\lambda_{em} = 340-370$ nm. Além de obterem bons coeficientes de relação entre intensidade de fluorescência e COT, amônia e DBO₅; estes autores sugerem que a fluorescência pode ser usada como um método rápido para a detecção de lixiviado em águas de rios e subsuperficiais, podendo ser utilizado como indicativo de contaminação e poluição.

3.7.4 Espectrofotometria de Absorbância na Região do UV/VIS

A espectrofotometria molecular na região do ultravioleta (200 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm) permite a identificação de transições de elétrons dos orbitais moleculares π -, σ -, e n- de seu estado energético fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SKOOG et al., 2002). Os grupos responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas ainda não estão completamente estabelecidos, mas se suspeita de uma combinação de vários tipos de estruturas, das quais os mais comuns são mostrados na Figura 16.

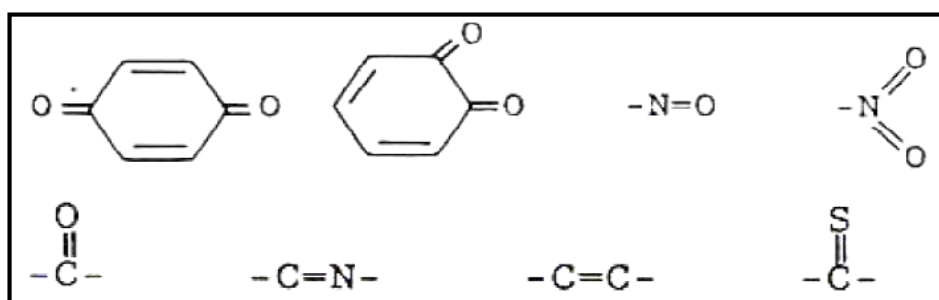


Figura 16 – Grupos cromóforos presentes nas substâncias húmicas

Fonte: Santos, 2006

A matéria orgânica natural absorve a luz em diversos comprimentos de onda, enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > 230$ nm. Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, tem alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 2005). Desta forma, a medida da absorvância de luz em águas naturais é um indicador semi-quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água (VILLA, 2005).

Os grupos funcionais que contêm os elétrons que são excitados quando uma molécula absorve luz são denominados cromóforos. Grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos, são a maioria dos cromóforos que absorvem luz na região UV ($\lambda < 400$ nm), presentes na MON. Estes cromóforos são associados principalmente à fração húmica (ou refratária) da matéria orgânica (VILLA, 2005).

Correlações elevadas podem ser obtidas entre a absorbância na região do ultravioleta e visível (UV/VIS) e o conteúdo de carbono orgânico, cor e substâncias húmicas (APHA, 2005). A medida da absorvância em 254 nm tem sido sugerida como uma medida da contribuição das substâncias húmicas, ricas em componentes aromáticos. Este comprimento de onda tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações COD por se correlacionar fortemente com

a medida da absorvância à 254 nm. Esta relação fornece uma estimativa da abundância de espécies que absorvem nesse comprimento de onda, além disso, pode ser utilizado para comparar a aromaticidade de diversos materiais húmicos (MC DONALD et al., 2004).

O espectro de absorção molecular pode ser avaliado em termos de absorbância específica, normalizado em termos do COD e do caminho óptico da amostra. Desta forma, é possível obter informações da composição da matéria orgânica e indícios sobre as suas fontes. A caracterização da matéria orgânica pode ser feita tanto pela absorção específica a um único comprimento de onda, quanto pela razão de absorção entre dois comprimentos de onda. A razão entre a absorbância (ou absortividade) entre dois comprimentos permite uma descrição qualitativa da curvatura do espectro de absorção (WESTERHOFT e ANNING, 2000).

A normalização dos espectros de absorção pela concentração do COD, denominado $SUVA_{254}$ ($Lmg^{-1}m^{-1}$), isto é, a divisão dos valores de absorbância em 254 nm (u.a) pela concentração de COD (mgL^{-1}) e corrigido pelo caminho óptico (m), permite avaliar as possíveis fontes da matéria orgânica. Estudos realizados por Westerhoff e Anning (2000), mostraram que valores de $SUVA_{254}$ próximos de 1,2 indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (biomassa) ou de efluentes industriais e/ou domésticos, enquanto valores próximos a 4,4 indicam presença, principalmente, de ácidos fúlvicos.

Entretanto, alguns autores (BROOKMAN, 1997; ARTINGER et al., 2000, CHEN et al., 2002) sugerem utilizar outros valores de absorbância para caracterizar a presença do carbono orgânico dissolvido (COD). Segundo Rostan e Cellot, (1995) a razão A_{285}/COD fornece um indicativo da composição do COD: quando o valor da razão for menor do que 10, indica predomínio de carbono alifático, isto é, de cadeia aberta saturada, enquanto a razão próxima de 20 indica predomínio de ácidos fúlvicos. Outras relações também podem ser utilizadas para caracterizar a origem do COD, como por exemplo a análise de picos no comprimento de onda 280 nm, representada por A_{280} , aplicada por Brookman, (1997).

A razão entre as medidas das absorbâncias em 254 e 436 nm (E_{254}/E_{436}) é um parâmetro muito aplicado na caracterização de soluções contendo substâncias húmicas. Segundo Araújo et al., (2002) essa razão (E_{254}/E_{436}) indica a presença de substâncias húmicas em solução, permitindo uma estimativa do grau de condensação. O grau de condensação é um indicativo do grau de humificação dos ácidos húmicos no meio aquoso. Os valores entre 4 e 11, confirmam a presença de substâncias húmicas, derivadas de plantas e da matéria orgânica do solo. Os valores elevados dessa razão indicam características menos condensadas ou menos humificadas da amostra em apreciação (SANCHES et al., 2007).

A relação E_4/E_6 , correspondente à razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm é freqüentemente utilizada por muitos cientistas para as caracterizações das SH's (SANCHES et

al., 2007). A relação A_4/A_6 permite inferir o grau de aromaticidade das moléculas de SH's. O aumento da razão indica estrutura com menor aromaticidade e a diminuição da razão, maior aromaticidade. De acordo com a literatura, razões menores que 4 indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, e valores maiores que 4, presença de poucas estruturas aromáticas condensadas (ROSA et al., 2000). Para Canellas e Santos (2001), valores baixos, entre 2 e 5, implicam um alto grau de aromaticidade, e os valores altos, acima de 10, indicam um maior conteúdo de cadeias alifáticas.

Entretanto esta relação apresenta uma alta correlação com seu conteúdo de radicais livres, OH e COOH presentes nas moléculas, e está estritamente ligada a variação do pH. Os ácidos fúlvicos possuem maior tendência a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e são responsáveis pelas menores razões E_4/E_6 , se comparadas aos valores obtidos referentes aos ácidos húmicos (CANELLAS e SANTOS, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Esta pesquisa foi realizada através de um projeto implementado pelo IPH/UFRGS junto à Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Municipais da cidade de Canoas, Rio Grande do Sul.

A ETE Canoas – CORSAN possui tratamento através de lodos ativados, na modalidade operacional de aeração prolongada. As unidades constituintes da estação são: gradeamento, desarenador, reator biológico aerado, decantador secundário, adensador de lodos e leitos de secagem. A estação, projetada para operar com vazão média de $22.464 \text{ m}^3/\text{dia}^{-1}$, no ano de 2008 operou com vazão média de $5.702 \text{ m}^3/\text{dia}^{-1}$. Para aproveitar a capacidade ociosa na estação, o sistema recebe cerca de $6.000 \text{ m}^3/\text{mês}^{-1}$ de efluentes externos: lixiviados de aterros sanitários, lodo da limpeza de fossas sépticas e efluentes gerados em sanitários químicos. Estes efluentes externos são transportados através de caminhões tanque com volumes variando de 6 a 36 m^3 , e descarregados na ETE entre 7h e 19h de segunda a sexta, e das 7h às 12h nos sábados. No restante do tempo é recebido apenas esgoto sanitário de forma ininterrupta, obedecendo ao histograma convencional de vazões de redes coletoras públicas para esgoto sanitário. Em 2008 foram tratados $1.951.100 \text{ m}^3$ de esgotos sanitários (SOUZA et al., 2010).

4.2. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO E COLETA DE AMOSTRAS

O projeto piloto instalado na ETE Canoas compreende uma estação experimental de tratamento de esgotos dimensionado para tratar também lixiviado de aterro sanitário a uma proporção de 10%. Esta planta piloto está localizada abaixo da caixa de areia da ETE Canoas, que é elevada para que o esgoto siga aos reatores por gravidade. Deste modo, o esgoto doméstico que entra na estação piloto é advindo desta caixa de areia. Já o lixiviado de aterro sanitário provem de um tanque de armazenamento localizado na parte exterior da planta piloto, e é alimentado diretamente por um caminhão tanque quando este vem à ETE Canoas para despejar este resíduo. Para garantir uma proporção de 90% esgoto bruto e 10% lixiviado, um tanque pulmão para armazenamento do esgoto bruto é alimentado por uma eletroválvula com um *timer* programado para enchê-lo das 04h até as 07h da manhã, onde supõe-se que este esgoto não contenha lixiviado pelo fato da estação não recebê-lo na madrugada.

A planta experimental (Figura 17) consiste de 3 tanques pulmão, dois reatores UASB (UASB1 e UASB2), executados na mesma estrutura, porém em câmaras separadas, diferindo entre eles pela utilização de diferentes meios suporte e ambos alimentados pela mistura esgoto bruto + lixiviado (90:10); um contactor biológico rotatório de 4 estágios, e 3 sistemas de banhados construídos híbridos (B1, B2 e B3), de fluxo vertical e horizontal cada. Cada sistema de banhados é composto por 4 leitos, sendo que os dois primeiros leitos são de fluxo vertical, seguidos de 2 leitos de fluxo subsuperficial horizontal. O fluxo esgoto bruto + lixiviado e os pontos de coleta de amostras podem ser visualizados no fluxograma da referida figura.

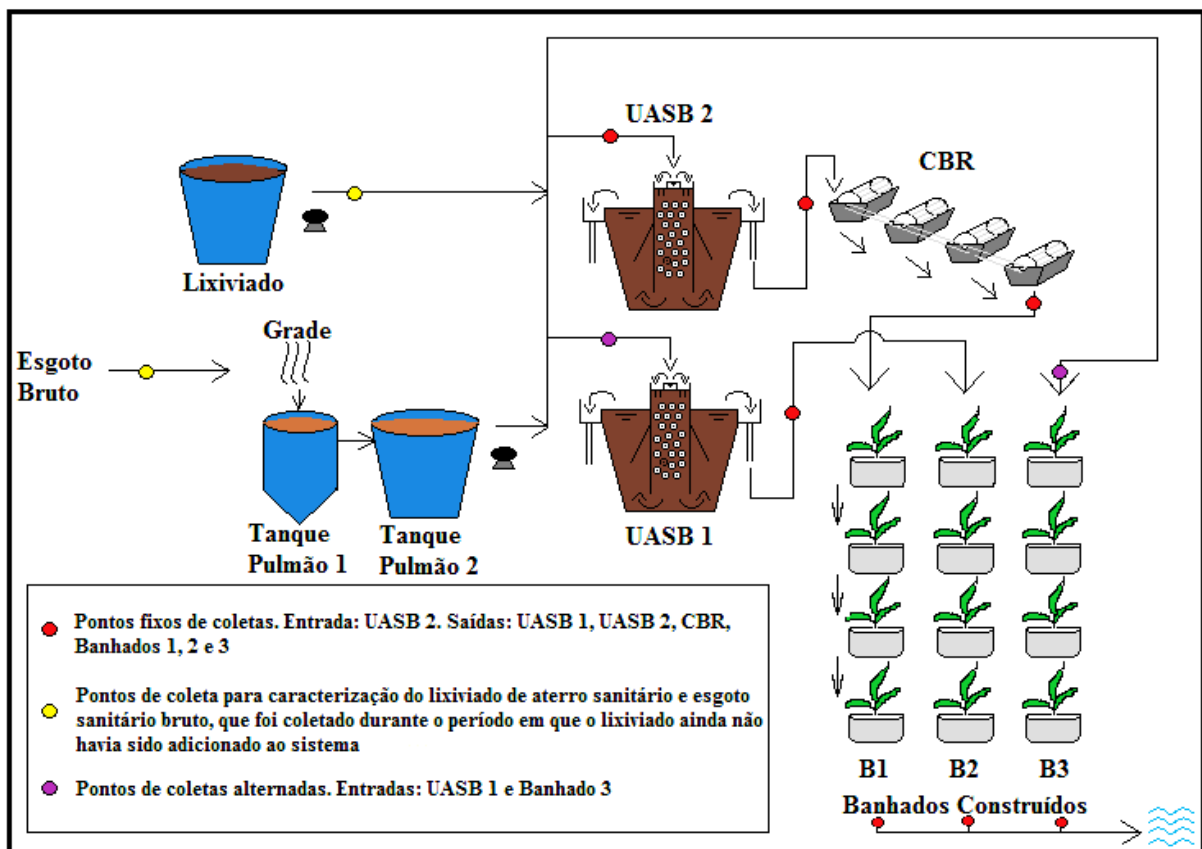


Figura 17 - Fluxograma da estação piloto do IPH/UFGRS instalado na ETE Canoas

Fonte: a autora

Foram fixados 7 pontos de coleta de amostras para análises, sejam eles: entrada do UASB 2 (Mistura lixiviado 10 % + esgoto bruto 90%), saída UASB 1 e UASB 2, saída CBR e saída dos 3 banhados. Alternadamente, a fim de verificar que as outras entradas do sistema eram equivalentes à entrada do UASB 2, foram analisadas as entradas do UASB 1 e Banhado 3. A análise do lixiviado apenas foi realizada para obter sua caracterização. Foi analisado esgoto bruto por um período de monitoramento do experimento e, após a adição do lixiviado ao sistema, o esgoto bruto não foi mais analisado individualmente.

O período de amostragem começou no mês de abril de 2014 e estendeu-se até o mês de janeiro de 2015. A estação piloto recebeu apenas esgoto bruto durante 85 dias de monitoramento, sendo o lixiviado adicionado ao sistema no dia 25 de junho de 2014.

4.3 CARACTERÍSTICAS DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS

As unidades experimentais podem ser visualizadas na Figura 18.



Figura 18 - Unidades experimentais da estação piloto do IPH/UFRGS na ETE Canoas

Fonte: a autora

4.3.1 Tanques Pulmão

São três tanques pulmão no referido sistema. Inicialmente, tem-se o tanque pulmão lixiviado, para armazenamento de lixiviado, com capacidade de 5.000 litros. O enchimento do tanque ocorre uma vez por semana.

O tanque pulmão esgoto bruto 1 possui um sistema de peneiramento mecânico, com abertura de malha de 3mm, para remoção de resíduos grosseiros contidos no esgoto sanitário.

O tanque pulmão esgoto bruto 2, com capacidade para 5.000 litros, possui sistema de mistura mecanizada de operação contínua para evitar a sedimentação de sólidos suspensos contidos no esgoto sanitário.

A alimentação geral das unidades experimentais é realizada por bombas dosadoras ativadas por inversores de frequência para ajuste da vazão estabelecida para cada unidade de tratamento.

4.3.2 Reatores UASB (anaeróbios híbridos)

Como mostra na Figura 18, os dois reatores UASB são feitos na mesma estrutura de acrílico, porém são separados entre si. Estes dois reatores são do tipo híbrido, ou seja, possuem um material de recheio que funciona como um biofiltro submerso na parte onde ocorre a alimentação, e após percorrer este meio filtrante, o efluente desce para a câmara externa e passa a ter fluxo ascendente, sendo o efluente coletado na parte superior.

O material de recheio dos reatores UASB são anéis pall. Para o UASB 1: recheio plástico de 16 mm, área superficial específica de $341 \text{ m}^2(\text{m}^3)^{-1}$ e índice de vazios de 87%; UASB 2: recheio plástico de 38 mm, área superficial específica de $127 \text{ m}^2(\text{m}^3)^{-1}$ e índice vazios de 94%.

A vazão de alimentação dos dois reatores UASB é de $0,90 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de esgoto bruto + $0,10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de lixiviado, (totalizando $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ em cada unidade) observando a relação de 10% para lixiviado. O tempo de detenção hidráulico para ambos os reatores é de 12,67 horas e o volume dos mesmos é de $0,76 \text{ m}^3$.

Salienta-se que a avaliação do desempenho dos referidos reatores não é objetivo deste estudo, este será avaliado por outro membro do grupo de pesquisa.

4.3.3 Contactor Biológico Rotatório

O contactor biológico rotatório (CBR) da planta piloto possui 4 estágios. Sua vazão afluente é de 1 Lmin^{-1} . O TDH é de 0,53 horas e o volume é de $0,06 \text{ m}^3$. A alimentação do contactor vem da saída do UASB 2. O desempenho do CBR também não é objetivo deste estudo, este será avaliado por outro membro do grupo de pesquisa.

4.3.4 Banhados Construídos

Como mencionado anteriormente, o tratamento por banhados construídos é composto por 3 sistemas operados em paralelo, denominados Sistema 1, 2 e 3. Cada sistema (Figura 19) é composto por quatro tanques ou leitos, sendo que os dois primeiros são de fluxo vertical, e os dois últimos são de fluxo subsuperficial horizontal.

Cada tanque do sistema é feito de polietileno, nas dimensões de 1,17 m de comprimento, 0,98 m de largura e 1,00 m de altura. A borda livre de cada sistema é de aproximadamente 20 centímetros.

Esta configuração tem por objetivo promover a remoção de DBO, SS, fósforo e a ocorrência de nitrificação na primeira etapa, devido às condições aeróbias proporcionadas pelos leitos verticais, enquanto que a segunda etapa proporciona condições anóxicas/anaeróbias para a ocorrência da desnitrificação (VYMAZAL, 2007).

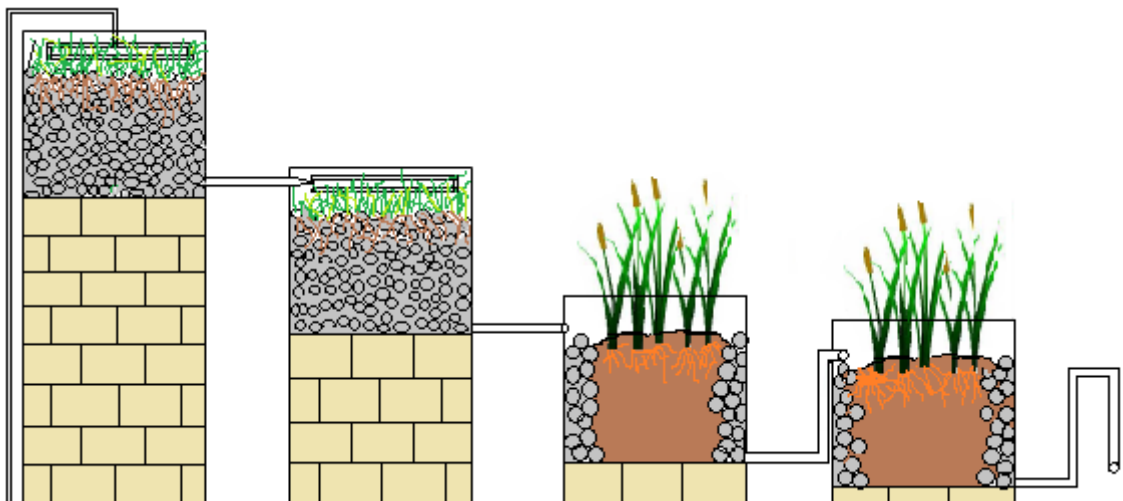


Figura 19 - Desenho esquemático de cada sequência de Banhados, sendo os dois primeiros de fluxo vertical e os dois últimos de fluxo subsuperficial horizontal

Fonte: a autora

Operação do Sistema

Cada sistema de banhados é alimentado com um afluente com composição física e química determinada pelo nível de pré-tratamento aplicado. O B1 é alimentado com o efluente do CBR (que por sua vez foi alimentado com o efluente do UASB2). O B2 é alimentado com o efluente do UASB 1 e o B3 é alimentado com esgoto bruto + lixiviado, numa razão de 9:1. Deste modo, nesta planta piloto será possível avaliar a influência de cada pré-tratamento no desempenho dos sistemas de banhados construídos.

A taxa de aplicação superficial nos banhados foi definida em $400 \text{ L(m}^2\text{dia)}^{-1}$. A alimentação dos sistemas é feita por bombas dosadoras, e funciona em regime de bateladas, que ocasiona ciclos de enchimento/esvaziamento dos leitos verticais. O ciclo completo tem duração de 14'37" atualmente, e funciona da seguinte forma: 1 minuto de enchimento e 13'37" minutos de descanso. A vazão média aplicada aos banhados foi ajustada em 4 Lciclo^{-1} em cada sistema. O escoamento de um leito para outro ocorre por gravidade, e a saída final do sistema se dá por vasos comunicantes.

Material de Recheio

Para o recheio dos banhados de fluxo vertical, foi utilizada brita nº 1, com dimensão compreendida entre 4,8 mm e 12,5 mm (ABNT NBR 7525). A seleção deste meio filtrante foi feita com base no tamanho das pedras, que são maiores que a areia, sendo menos suscetíveis ao processo de colmatação por sólidos do afluente, e por ter maior índice de vazios, importantes para a transferência de oxigênio.

Já o recheio dos banhados subsuperficiais horizontais apresentam 3 zonas distintas, com características próprias de enchimento, sejam elas:

- Zona inicial: é preenchida com brita grossa de diâmetro entre 12,5 e 25 mm; conferindo alta condutividade hidráulica e distribuição do afluente aos banhados, evitando assim a colmatação na entrada do efluente;

- Zona intermediária: é preenchida principalmente de areia média, cujas dimensões situam-se entre 1,2 e 2,4 mm. Este material foi escolhido por causa do seu tamanho reduzido, conferindo maior área superficial específica e filtração ao meio, bem como para favorecer a ocorrência de regiões anóxicas, criando condições para que ocorra desnitrificação;

- Zona final: a zona final dos leitos horizontais subsuperficiais é análoga à zona inicial.

Macrófitas Utilizadas

As macrófitas aquáticas utilizadas nos banhados verticais foram a *Luziola peruviana* e nos leitos subsuperficiais horizontais foram a *Typha latifolia* (Figura 20). A escolha se deu pelo fato de serem plantas com maior facilidade e rapidez de crescimento.



Figura 20 - À esquerda: banhado cultivado com *Luziola peruviana*. À direita, banhado cultivado com *Typha latifolia*. Data do registro: 04/12/2014

A *Luziola peruviana* é popularmente conhecida como grama-boiadeira ou pastinho d'água. Reproduz-se por sementes ou estolões, com desenvolvimento vegetativo durante os meses mais frios, florescendo nos meses com temperaturas mais altas. Adapta-se com facilidade às alterações do nível da água. As folhas são emergentes e possuem comprimento, de 10 a 67 cm (SPONCHIADO, 2008). É tolerante à seca (AMATO et al., 2007)

Apesar de não estar sendo muito estudada, a *Luziola peruviana* é encontrada com muita facilidade no Brasil, por encontrar-se como alimento de gado desde o sul dos Estados Unidos até a Argentina (SPONCHIADO et al., 2008). Segundo esta mesma autora, a *L. peruviana* é uma planta estocadora de nitrogênio e fósforo, absorvendo os nutrientes pelas raízes e liberando parte deles para a coluna d'água após a translocação através dos vasos. Em sua pesquisa, Leal (2009), verificou que não houve remoção de fósforo pela *L. peruviana* em sistemas de banhados construídos de fluxos verticais, no entanto, a planta teria auxiliado na remoção de maneira indireta, por aumentar o tempo de percolação através dos leitos devido ao seu sistema radicular.

A macrófita *Typha latifolia*, mais conhecida por Taboa, é uma planta perene, que faz parte de uma das quinze espécies do gênero *Typha L.*, que cresce em todos os continentes, em qualquer área onde o solo encontra-se saturado ou inundado em sua estação de crescimento. Seus caules podem alcançar até 2 metros de altura e 20 mm de espessura, enquanto as folhas podem alcançar até 3 metros de altura e 1,5 mm de espessura. (FLECK, 2003). Seu florescimento acontece na primavera e no verão. Ao contrário da *L. peruviana*, a *T. latifolia* vem sendo objeto de estudo em diferentes tipos de banhados construídos, por suas características que favorecem a remoção de poluentes em águas residuais.

A adoção desta espécie se deu pelo fato de serem úteis na oxigenação do substrato ao qual estão plantadas, por onde percola o efluente a ser tratado. Uma imagem da *Luziola peruviana* e *Typha L.* nos leitos do experimento podem ser visualizadas na Figura 20.

Quando iniciou-se o presente estudo, os banhados construídos já estavam cultivados com as macrófitas, e estas já estavam aclimatadas com esgoto bruto. A evolução das plantas se deu, primeiramente, com água limpa. As plantas foram trazidas da região metropolitana de Porto Alegre, e foram plantadas em julho de 2013. Em cada leito cultivado com *Typha L.* foram plantadas 4 mudas, e nos leitos com *L. peruviana* foram plantados aproximadamente 40 estolões.

4.4 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

As análises físicas e químicas realizadas para caracterizar o efluente bruto e tratado da estação experimental estão elencadas na Tabela 6. Dentre os parâmetros analisados, os que contribuem mais para a realização e discussão de resultados neste trabalho são DQO_T, DQO_{1,2µm}, DBO₅, COT, TCO, MOD, e cor.

Salienta-se que nem todos os parâmetros tiveram o mesmo N amostral (número de amostras). Isto decorre do fato de que houveram dificuldades laboratoriais para a realização de certos parâmetros no início da pesquisa, que foram sendo solucionadas com o passar do tempo.

Parâmetro	Método/ Equipamento	Frequência	Referência
DQO _T (mgO ₂ L ⁻¹)	Refluxo Fechado	Semanal	5220C, APHA, 2005
DQO _{1,2µm} (mgO ₂ L ⁻¹)	Filtração em 1,2 µm, Refluxo Fechado	Semanal	5220C, APHA, 2005
DBO ₅ (mgO ₂ L ⁻¹)	Manométrico, <i>Oxitop</i>	Semanal	5210B, APHA, 2005
Sólidos (toda a série)(mgL ⁻¹)	Gravimétrico	Semanal	2540, APHA, 2005
COT (ppm)	Analizador de COT <i>Sievers Innovox</i>	Semanal	5310C, APHA, 2005
Fósforo Total (Pt) (mgL ⁻¹)	Cloreto Estanoso	Semanal	4500-P D, APHA, 2005
Cloreto (Cl ⁻) (ppm)	Cromatografia iônica	Semanal	4110B, APHA, 2005
Ortofosfato (PO ₄) (ppm)	Cromatografia iônica	Semanal	4110B, APHA, 2005
Nitrato (N-NO ₃ ⁻) (ppm)	Cromatografia iônica	Semanal	4110B, APHA, 2005
Nitrito (N-NO ₂ ⁻) (ppm)	Cromatografia iônica	Semanal	4110B, APHA, 2005
Sulfato (S ⁻) (ppm)	Cromatografia iônica	Semanal	4110B, APHA, 2005
Nitrogênio Amoniacal (N - NH ₃) (mgL ⁻¹)	Destilação tamponada, titulométrico	Semanal	4500-NH3D, APHA, 2005
Nitrogênio (N-NTK) (mgL ⁻¹)	Digestão, destilação, titulométrico	Semanal	4500-N _{org} B, APHA, 2005
Alcalinidade (mgCaCO ₃ L ⁻¹)	Titulométrico	Semanal	2320B, APHA, 2005
OD (mgL ⁻¹)	Oxímetro YSI 52	Semanal	4500G, APHA, 2005
Turbidez (UNT)	Turbidímetro TD-200 <i>Instrutherm</i>	Semanal	8237, APHA, 2005
Cor Aparente (Pt CO)	Colorímetro	Semanal	8025, APHA, 2005
Cor Verdadeira (Pt CO)	Filtro 1,2 µm, Colorímetro	Semanal	8025, APHA, 2005
Condutividade (µScm ⁻²)	Condutivímetro YSI 33	Semanal	-
pH	Método eletrométrico/pHmetro <i>Digimed</i>	Semanal	4500H ⁺ B APHA, 2005
Temperatura (°C)	Oxímetro YSI 52	Semanal	2550B, APHA, 2005
TCO (mgODL ⁻¹ .h ⁻¹)	Semi contínuo	Semanal	VAN HAANDEL E CATUNDA (1982)
Matéria orgânica dissolvida	Espectrofotometria UV/VIS e Espectroscopia de Fluorescência	Semanal	-

Tabela 6 - Parâmetros físicos e químicos analisados no presente estudo

4.4.1 Efluente lixiviado utilizado

O lixiviado utilizado neste estudo provém do Aterro Sanitário Guajuviras, localizado no bairro de mesmo nome, na cidade de Canoas, Rio Grande do Sul, ocupando uma área de aproximadamente 13 ha. Inicialmente criado em 1983 como um vazadouro a céu aberto (lixão), operou até o ano de 1996 sem planejamento para a disposição dos resíduos que recebia.

A partir de janeiro de 1996, iniciaram-se medidas e obras de recuperação e regulamentação do armazenamento de resíduos no aterro, através da construção de sistema para coleta e armazenamento de lixiviado, impermeabilização de novas células, drenagem pluvial, coleta e queima de biogás. No ano de 2011 foram dispostos no Aterro Guajuviras 81.594,67 toneladas de resíduos sólidos urbanos e 10.139,296 toneladas de resíduos comerciais de terceiros (SMMA, 2013).

Atualmente, o Aterro Sanitário Guajuviras já se encontra encerrado. O lixiviado passa por pré-tratamento em lagoas de estabilização.

O lixiviado do Aterro Sanitário Guajuviras é antigo, e já se encontra em fase de estabilização. Foi feita uma caracterização deste lixiviado, que pode ser vista na Tabela 7.

Parâmetro	N	Média	Mín	Máx	DP
DQO _T (mgL ⁻¹)	1	1992	-	-	-
DQO _{1,2µm} (mgL ⁻¹)	1	633	-	-	-
DBO ₅ (mgL ⁻¹)	1	120	-	-	-
COT (mgL ⁻¹)	3	224	189	260	-
Pt (mgL ⁻¹)	2	3,5	3,4	3,5	-
Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	1	183	-	-	-
PO ₄ (mgL ⁻¹)	1	0,5	-	-	-
N-NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	1	0,036	-	-	-
N-NO ₂ ⁻ (mgL ⁻¹)	1	ND	-	-	-
S ⁻ (mgL ⁻¹)	1	4,5	-	-	-
N-NH ₃ (mgL ⁻¹)	1	328	-	-	-
N-NTK (mgL ⁻¹)	1	367	-	-	-
Alcalinidade (mgL ⁻¹)	1	1995	-	-	-
OD (mgL ⁻¹)	14	1,1	0,3	2,9	± 0,75
Turbidez (UNT)	7	35,5	23,6	51,6	± 9,42
Cor Aparente (Pt-Co)	1	1640	-	-	-
Cor Verdadeira (Pt-Co)	1	1400	-	-	-
Condutividade (µScm ⁻²)	13	4035	500	6000	± 1819
pH	1	8,5	-	-	-
Temperatura °C	12	18	12,7	24,6	± 3,5
SST (mgL ⁻¹)	3	53	34	82	-
SSV (mgL ⁻¹)	3	38	24	62	-
SSF (mgL ⁻¹)	3	15	10	20	-
ST (mgL ⁻¹)	2	2563	2394	2733	-
STV (mgL ⁻¹)	2	697	568	826	-
STF (mgL ⁻¹)	2	1866	1826	1907	-

Tabela 7 - Caracterização do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário Guajuviras, Canoas, RS

ND = abaixo do limite de detecção; N = número de amostras; DP = desvio padrão

O valor da relação DBO/DQO para o lixiviado do aterro Guajuviras foi de 0,06, confirmando tratar-se de um lixiviado estabilizado, com característica de baixa biodegradabilidade. Os valores dos demais parâmetros analisados encontram-se dentro da faixa de valores encontrados na literatura para lixiviados antigos.

4.4.2 Caracterização do esgoto bruto

O esgoto bruto afluyente à estação piloto de tratamento provém da caixa de areia da ETE Canoas. Sua caracterização pode ser visualizada na Tabela 8.

Parâmetro	N	Média	Mín	Máx	DP
DQO _T (mgL ⁻¹)	15	294	97,9	798,6	± 187
DQO _{1,2µm} (mgL ⁻¹)	3	279	117,2	420	-
DBO ₅ (mgL ⁻¹)	21	190	90	580	± 117
COT (mgL ⁻¹)	2	34	31,2	36,6	-
Pt (mgL ⁻¹)	4	2,2	1,3	4,6	-
Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	9	64	34,45	135,25	± 31
PO ₄ (mgL ⁻¹)	9	1,26	0,14	2,58	± 0,7
NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	9	0,26	0,014	1,41	± 0,44
NO ₂ ⁻ (mgL ⁻¹)	9	ND	-	-	-
S ⁻ (mgL ⁻¹)	9	65	35,83	134,58	± 31
N -NH ₃ (mgL ⁻¹)	8	29	10,64	73,55	± 22
NTK (mgL ⁻¹)	10	35	10,08	89,43	± 24
Alcalinidade (mgL ⁻¹)	21	239	131,34	591,29	± 94
OD (mgL ⁻¹)	31	0,8	0,2	1,61	± 0,46
Turbidez (UNT)	23	102	13,1	243	± 90
Cor Aparente (Pt-Co)	-	-	-	-	-
Cor Verdadeira (Pt-Co)	1	108	-	-	-
Condutividade (µScm ⁻²)	34	793	100	6000	± 947
pH	21	7,7	6,8	9	± 0,6
Temperatura °C	31	20	13,7	24,6	± 3,14
SST (mgL ⁻¹)	9	148	8	380	± 128
SSV (mgL ⁻¹)	8	87,7	23	183	± 65
SSF (mgL ⁻¹)	9	72	7	224	± 77
ST (mgL ⁻¹)	10	501	333	1164	± 252
STV (mgL ⁻¹)	10	187	2	465	± 127
STF (mgL ⁻¹)	10	314	144	699	± 169

Tabela 8 – Caracterização do esgoto proveniente da caixa de areia da ETE Canoas, RS
ND = abaixo do limite de detecção; N = número de amostras; DP = desvio padrão

O esgoto bruto foi caracterizado por valores médios de matéria orgânica, tendo pouca contribuição da fração particulada, se comparada pelos valores das médias de DQO_T e filtrada. Segundo o proposto por Jordão e Pessôa (2009), o esgoto bruto pode ser classificado como médio pelos parâmetros de matéria orgânica, nitrogênio e SS, e fraco pelos parâmetros de fósforo.

4.4.3 Cálculos de eficiência de remoção pelos banhados construídos

Devido à perda de líquido por evaporação, a eficiência de remoção será calculada baseada no balanço de massas, levando em consideração a carga aplicada aos banhados, segundo a equação 3.

$$\text{Eficiência (\%)} = \left[\frac{(C_o \times Q_o) - (C_s \times Q_s)}{(C_o \times Q_o)} \right] \times 100 \quad (3)$$

Onde:

C_o = concentração do poluente que alimenta os banhados

C_s = concentração do poluente que sai dos banhados

Q_o = vazão de efluente que alimenta os banhados

Q_s = vazão de efluente que sai dos banhados

4.4.4 Avaliação estatística

Neste trabalho serão apresentados, além dos resultados relativos às medidas respirométricas e às análises espectrofotométricas, os dados relativos à dinâmica da matéria orgânica no sistema de banhados construídos, sejam eles: DQO_T , $DQO_{1,2\mu m}$, DBO_5 e COT . Para analisar estes dados, serão empregados média, desvio-padrão e correlação de Pearson. Os sistemas de banhados construídos serão avaliados quanto à eficiência de remoção destes parâmetros, e os dados serão analisados plotando-os no formato box-plot (Figura 21), bem como através de análise estatística pela aplicação do teste de variância ANOVA e Teste de Tukey (com significância de 5%), mediante emprego do software Minitab.

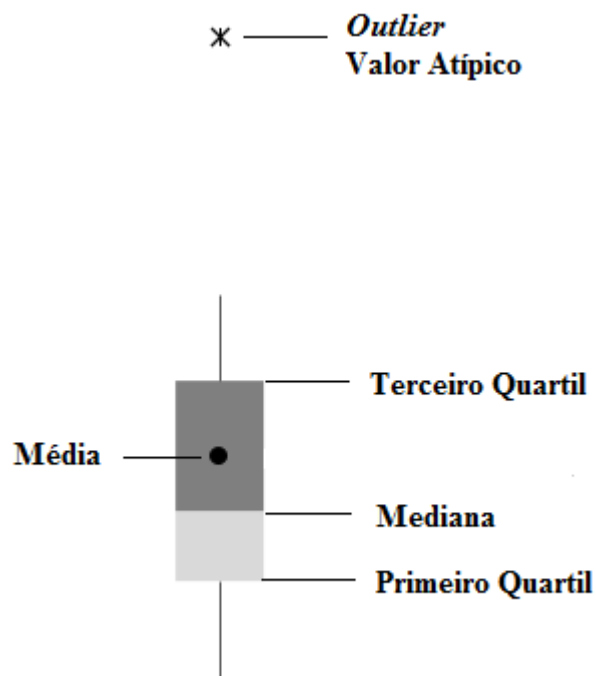


Figura 21 – Esquema dos parâmetros apresentados em um gráfico do tipo box-plot

Fonte: a autora

4.5 ENSAIOS DE RESPIROMETRIA

4.5.1 Respirômetro

Na concepção da etapa experimental, no que concerne ao desenvolvimento de equipamentos de medidas respirométricas, optou-se pelo emprego de uma metodologia bastante simplificada.

Dessa forma, foi concebido, partindo-se da experiência registrada na literatura, um equipamento de medida respirométrica, tendo em vista que, em uma mesma câmara, na qual ocorreriam as reações biológicas decorrentes do contato entre a biomassa e o substrato, poderiam ser realizadas, além da mistura, medidas de concentração de OD, aeração da mistura e monitoramento da temperatura.

O respirômetro montado para a realização dos ensaios de respirometria pode ser visualizado na Figura 22. Ele consiste de um oxímetro para a medição de OD na fase líquida; uma bomba de ar (optou-se por uma bomba de aquário) com uma pedra porosa na ponta; um agitador magnético para promover a mistura e o contato da biomassa com o substrato e um reator (erlenmeyer), com capacidade de 1 litro.

O arranjo foi composto por um conjunto de equipamentos montados em escala de bancada.



Figura 22 – Equipamento de medida respirométrica, ensaio em execução: (1) Oxímetro modelo YSI 52; (2) Compressor de ar; (3) Agitador magnético; (4) Reator

A medida da taxa de consumo de oxigênio (ou respirometria) é em princípio uma medida de fácil execução e resulta num valor absoluto, que é a quantidade de oxigênio dissolvido (em

massa) que foi consumido num processo por uma dada unidade de tempo, independente da origem deste processo: químico, físico ou biológico (SPANJERS et al., 1998).

Neste trabalho o respirômetro utilizado foi do tipo aberto semi-contínuo, com a medida da demanda de OD no próprio líquido. A medida é realizada aerando a amostra até um determinado valor de OD ou de tempo e após cessada a aeração, medindo-se o decaimento do OD com o uso de um oxímetro.

A medida se constitui da diferença entre as leituras de OD, antes e depois de valores preestabelecidos (tempo ou OD), dividido pelo tempo decorrido entre as duas leituras.

Existem inúmeros equipamentos automáticos desenvolvidos para esta finalidade, mas neste trabalho optou-se por uma metodologia mais simples, capaz de ser empregada em qualquer laboratório presente em uma ETE, não necessitando da compra de nenhuma vidraria ou equipamento, salvo um compressor de ar (que pode ser uma bomba de aquário), facilmente encontrada em lojas especializadas.

A temperatura dos ensaios era mantida através da climatização do laboratório em que ocorrem os ensaios. No entanto, tanto a temperatura como o pH não foram parte da estratégia das medidas, assumindo-se que, sendo similares às condições na estação de tratamento, são constantes ou não influenciam os resultados (SPANJERS et al., 1998).

O reator utilizado nos ensaios, um erlenmeyer, foi escolhido por ter uma abertura menor, onde passavam a sonda do medidor de OD e a mangueira flexível do compressor de ar, tendo por objetivo minimizar o contato entre o ar atmosférico e a mistura lodo ativado + substrato. Desprezou-se a aeração proveniente do ambiente.

A agitação da mistura, necessária para a manutenção do regime de mistura completa no reator, era obtida por meio de uma barra magnética que era impelida por agitador magnético, ao qual o reator permanecia acoplado.

Em resumo, o equipamento pode ser classificado como um respirômetro aberto descontínuo. Além disso, de acordo com Spanjers et al., (1998), no que concerne à sua operação, o respirômetro funcionaria em regime de batelada e, quanto à técnica de medida respirométrica, pode-se inferir que a medida de OD é realizada na fase líquida e que o conjunto funciona em regime estático, ou seja, não há fluxo de ar no sistema durante as medidas de respiração.

Na Tabela 9 são listadas as especificações dos equipamentos do respirômetro.

Componentes	Especificações
Medidor de OD e Temperatura Portátil	YSI Modelo 52
Bomba de Ar	Vazão de 3,5 L de ar/minuto
Agitador Magnético/Barra Magnética	Fisatom Modelo 753A
Erlenmeyer	Capacidade de 1 L
Mangueira Flexível	0,5 cm de diâmetro

Tabela 9 – Componentes constituintes do respirômetro

4.5.2 Descrição do Teste

Tendo como um dos objetivos neste trabalho a determinação da fração lentamente biodegradável no processo de tratamento em estudo, sistema de banhados construídos, o lodo ativado que foi utilizado nos ensaios de respirometria foi proveniente da ETE Canoas, estação que faz uso do tratamento combinado de esgoto sanitário e lixiviado de resíduos sólidos. O lodo foi coletado diretamente do tanque de aeração. Na Figura 23 pode ser visualizado o local de coleta do lodo ativado.



Figura 23 – Tanque de Aeração da ETE Canoas e ponto de coleta de lodo ativado

As medidas respirométricas consistiam em colocar no respirômetro determinado volume de lodo previamente aerado e uma alíquota do efluente em estudo (esgoto+lixiviado), e no registro da variação da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido.

O dimensionamento do volume de lodo ativado e substrato no reator foi feito pela relação F/M. No início dos testes, foram utilizadas baixas relações F/M, a fim de garantir um ensaio rápido. Posteriormente também foram utilizadas relações F/M um pouco maiores, a fim de verificar o comportamento do ensaio a longo prazo. A relação foi mantida em torno de $0,006 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1}$. Relações maiores ficaram em torno de $0,02 \text{ mgDQO mgSSV}^{-1}$. Essa relação era mantida pela diluição do lodo ativado.

Procedimentos

As medidas respirométricas foram divididas em três etapas: (1) preparação para o ensaio, (2) determinação da respiração endógena e (3) determinação da respiração com substrato.

(1) Preparação para o Ensaio:

O lodo ativado coletado no tanque de aeração da ETE era mantido sob aeração por aproximadamente 24 horas antes do início das medidas respirométricas. A mangueira da bomba de ar era colocada no recipiente com lodo promovendo sua agitação e aeração. A aeração prévia tinha por fim garantir que fosse alcançada a fase de respiração endógena pelos organismos presentes no lodo, ou seja, que boa parte do resíduo de substrato adsorvido aos flocos de lodo tivesse sido degradado.

A confirmação de que foi alcançada a fase endógena pode ser realizada monitorando-se o decaimento do OD em função do tempo. Esse procedimento, todavia, não foi necessário, visto que o lodo foi aerado, em todos os experimentos, de um dia para outro, pelas 24 horas pretendidas.

Nesta etapa o respirômetro ainda não estava montado, pois ainda não se conheciam os valores de SSV e DQO das amostras. A aeração ocorreu no mesmo recipiente onde foi coletado o lodo, uma bombona com capacidade de 5 litros.

Antes de deixar o lodo ativado na aeração por 24 horas, era feita a análise de SSV e a DQO dos efluentes que serviriam como substrato para os ensaios, dos quais se pretendiam analisar as frações lentamente biodegradáveis.

(2) Determinação da Respiração Endógena

Antes de montar o equipamento, era feita a calibração do medidor de OD de acordo com o manual do fabricante. Montado o equipamento, era colocado no reator aproximadamente 800 mL de lodo (baseado na relação F/M), e acionado o mecanismo de agitação, que permanecia ligado até o final do experimento, garantindo que o lodo fosse mantido em uma suspensão uniforme. Sendo o reator de vidro transparente, é possível verificar qualquer falha que possa ocorrer durante a agitação.

Inicialmente, se fosse necessário, o líquido dentro do reator sofria aeração até ser atingida concentração entre 7 e 7,5 mgL⁻¹ de OD (OD_{sup} estipulado para os ensaios). A

importância da concentração inicial próxima à saturação é devida à necessidade de se manter aerobiose no meio frente à demanda de oxigênio. Após ser atingida a concentração de OD desejada, interrompia-se a aeração e procedia-se ao registro da concentração de OD por 10 minutos. Iniciava-se, a partir desse ponto, a anotação dos valores de OD, procedimento que se estendia até o término do ensaio.

(3) Determinação da Respiração com Substrato:

Dessa etapa resultavam as taxas de degradação do esgoto pela biomassa. Para tal, o sistema era novamente aerado por mais 2 minutos, restabelecendo-se assim condições aeróbias desejáveis no meio líquido. Segundos antes de ser interrompida a aeração, era despejada determinada alíquota de esgoto (efluentes coletados na estação experimental) no reator. Esse período de tempo mínimo entre a colocação da amostra e a suspensão da aeração permitia melhor mistura do substrato incorporado com a biomassa. A partir desse momento, eram registrados as concentrações de oxigênio a cada minuto, até que o valor de OD ficasse em torno de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ (OD_{inf} estipulado para os ensaio). A adoção de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ de OD foi estipulada pelo fato do oxímetro não apresentar precisão confiável em concentrações de OD abaixo deste valor. A mistura sofria reaeração até atingir novamente a concentração de $7-7,5 \text{ mgL}^{-1}$ de OD (OD_{sup}), o que demorava geralmente 2 minutos, para que fosse recuperado o oxigênio a ser demandado no próximo ciclo. Essa operação repetia-se até a taxa de consumo de OD em função do tempo aproximar-se do registrado na fase endógena, ou até que todo o substrato fosse consumido.

Em ensaios com baixa relação F/M, o tempo de aproximadamente 1 hora era suficiente para o consumo de substrato. Ensaios de longa duração foram determinados em até 6 horas. Ensaios de longa duração para confirmar a taxa de respiração endógena também foram realizados.

Os períodos de medidas da respiração endógena (10 min) e de reaeração da mistura (2 min) foram determinados experimentalmente, observando-se o período de tempo necessário à retomada das condições de oxigenação do meio.

Foram realizados ensaios com afluentes e efluentes dos sistemas de banhados construídos. Ao total, foram realizados 23 ensaios, acompanhados da caracterização física e química das amostras de efluente estudados. A experimentação seguia a seqüência: amostragem do esgoto, coleta de lodo, caracterização física e química do esgoto e análise SSV do lodo de ensaio.

4.6 ESPECTROCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

As análises de fluorescência e absorbância foram feitas com a fração dissolvida, após a filtração em filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm . As amostras analisadas foram as entradas e saídas dos banhados, sejam elas: EB/LIX, UASB1 e CBR (entradas dos banhados); e B1, B2 e B3 (saídas dos banhados). As análises de absorbância e fluorescência compreenderam 6 amostragens, correspondentes aos dias 04/12/2014; 11/12/2014; 8/01/2015; 15/01/2015; 22/01/2015 e 29/01/2015.

As amostras filtradas foram mantidas congeladas em frascos de vidro âmbar, devidamente lavados, para a posterior leitura, que foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As leituras de absorbância foram realizadas mediante determinação de espectro de varredura na faixa de 200 a 700 nm, com o espectrofotômetro UV/VIS Cary 50 – Varian (Figura 23), utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e água Milli-Q como branco.

As leituras de fluorescência molecular foram feitas no equipamento espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse - Varian (Figura 24), nos modos de emissão, com excitação em 370 nm e espectros de varredura sincronizada, com excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$). Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se 240 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ de velocidade, fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e água Milli-Q como branco. As determinações do espectro de água ultrapura foram realizadas para um controle do sinal analítico e eliminação do espalhamento Raman dos espectros.

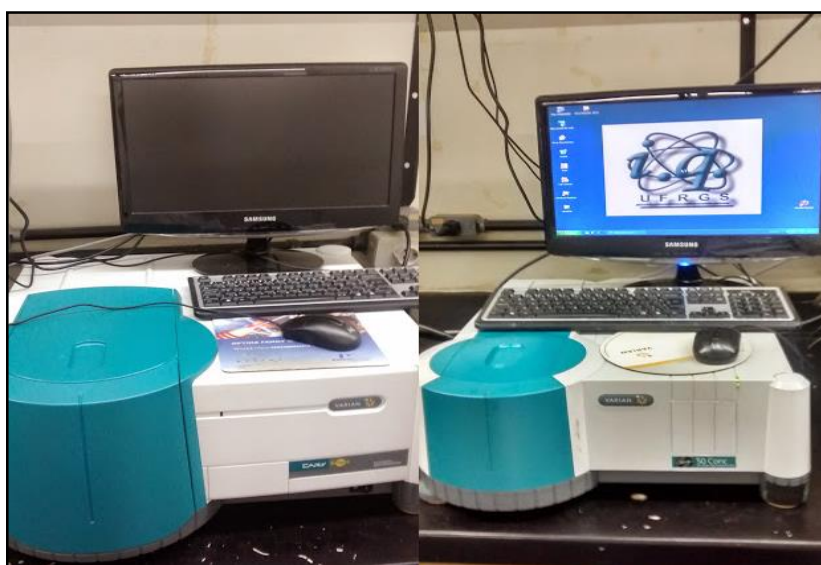


Figura 24 – À esquerda: espectrofotômetro UV-VIS; à direita: espectrofotômetro de fluorescência molecular

5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Os resultados apresentados neste trabalho correspondem à dinâmica da concentração da matéria orgânica nos afluentes e efluentes do sistema de banhados construídos; resultados referentes às medidas espectrométricas obtidas e resultados referentes às medidas respirométricas. Aspectos técnicos da operação dos sistemas de banhados construídos, como por exemplo entupimento na alimentação dos sistemas, colmatação dos leitos e podas das macrófitas, serão discutidos juntamente com a análise dos resultados supracitados, se necessário. A ocorrência da evapotranspiração nos banhados é discutida no ponto 5.1.

A nomenclatura utilizada foi a seguinte:

Sistema	Afluente	Efluente
1	CBR	B1
2	UASB1	B2
3	EB/LIX	B3

Tabela 10 – Nomenclatura utilizada para afluentes e efluentes ao sistema de banhados construídos

5.1 EVAPOTRANSPIRAÇÃO

Um aspecto muito interessante sobre a utilização de banhados construídos para tratar efluentes é a possibilidade da diminuição da vazão final pela evapotranspiração nos leitos de macrófitas. Neste trabalho, as eficiências de remoção foram calculadas com base na carga removida, ou seja, levando em conta as perdas por evapotranspiração, conforme a Equação 3. De acordo com Dornelas (2008), a eficiência de remoção nos banhados pode ser subestimada pela utilização apenas das concentrações dos contaminantes. Esta recomendação é justificável uma vez que altas taxas de evapotranspiração podem elevar a concentração de poluentes no efluente devido à perda líquida, mesmo com grandes reduções em carga de determinados contaminantes (KADLEC, 1998).

A vazão de alimentação nos banhados foi ajustada inicialmente em 4 Lciclo^{-1} (1 ciclo = $14'37''$), o que ocasiona 98,49 ciclos por dia, com vazão total de $393,96 \text{ Ldia}^{-1}$. Optou-se por conferir a vazão de entrada antes de cada coleta, pois poderiam ocorrer desajustes no sistema de bombeamento. A Tabela 11 mostra os valores médios de vazão nas entradas e saídas dos banhados construídos, bem como a estimativa de perda através da evapotranspiração das plantas.

	B1	B2	B3
Q ENTRADA (Ld⁻¹)	378,9 ± 75,6 (N=28)	394,7 ± 6,6 (N=27)	414,7 ± 42,7 (N=28)
Q SAÍDA (Ld⁻¹)	341,8 ± 100,2 (N=28)	306,6 ± 118,5 (N=28)	368,5 ± 78,7 (N=28)
Q ENTRADA - Q SAÍDA (Ld⁻¹)	37,1	88,1	46,2
ET (%)	9,8%	22,3%	11,1%

Tabela 11 – Vazões médias de afluente e efluente aos sistemas de banhados construídos e estimativa da evapotranspiração. Período correspondente: 26/06/2014 à 29/01/2015

Verificou-se que ocorreram perdas por evapotranspiração nos 3 sistemas, sendo o sistema B2 aquele que apresentou o maior volume, apresentando perdas de 88,1 litros por dia em média. Ao longo do período de monitoramento, o leito 3 do sistema B2 apresentou vazamento ocasionado por rachaduras na sua estrutura, que foram reparadas após o esvaziamento do leito, através da colocação de um by-pass para o próximo leito, e posterior reparo nas rachaduras. Isto foi observado diversas vezes e provavelmente foi o que ocasionou as maiores perdas de volume final no seu efluente.

Os outros sistemas, B1 e B3, não apresentaram vazamentos em nenhum dos seus 4 leitos durante o período de monitoramento. Suas estimativas de evapotranspiração ficaram bastante próximas. O B3 apresentou maior evapotranspiração pois ficou mais tempo exposto ao sol durante o dia, ao passo que no B1 houve maior incidência de sombra ocasionada pelas estruturas da ETE Canoas.

Para Kadlec (1998), a chuva e a evapotranspiração mudam em cada estação, influenciando o balanço hídrico dos banhados contruídos, bem como sua eficiência de remoção. Existe um ciclo diurno de evapotranspiração, onde a máxima perda hídrica é próxima ao meio dia e mínima na metade da noite. Alguns autores relataram em seus estudos que em alguns momentos os banhados não apresentavam efluente final devido à elevada evapotranspiração (ZANELLA, 2008; HORN, 2011).

5.2 MATÉRIA ORGÂNICA

Serão apresentados resultados referentes à matéria orgânica medida por parâmetros coletivos não específicos, sejam eles: DBO, DQO_{TOTAL}, DQO_{Fil} e COT.

Conforme mencionado anteriormente, o monitoramento dos sistemas de banhados construídos abrangeu o período de 01/04/2014 à 29/01/2015, sendo que o lixiviado foi adicionado ao sistema a partir do dia 25/06/2014. Como este trabalho avalia principalmente a matéria orgânica refratária, optou-se por discutir apenas resultados obtidos após a adição de lixiviado aos sistemas. No entanto, os resultados de ambos os períodos estão presentes no ANEXO A.

5.2.1 DBO

Na Figura 25 estão apresentados os resultados de DBO em formato boxplot. Em um gráfico no formato box plot, 50% dos dados estão representados no retângulo formado pelos quartis 1 e 3. A posição da mediana ou segundo quartil, diz respeito à simetria dos dados, quanto mais ao meio do retângulo ela estiver, mais simétrico é o conjunto de dados. As barras verticais indicam maior e menor valor não outlier, ou seja, não atípico. Todos os conjuntos de DBO apresentaram boa simetria, com medianas muito próximas às médias calculadas.

A concentração de DBO nas saídas dos sistemas de banhados construídos foi extremamente reduzida (Tabela 12) e com pouca variação, resultando em conjuntos pouco expressivos neste formato. Houve maior dispersão dos dados nas entradas dos sistemas.

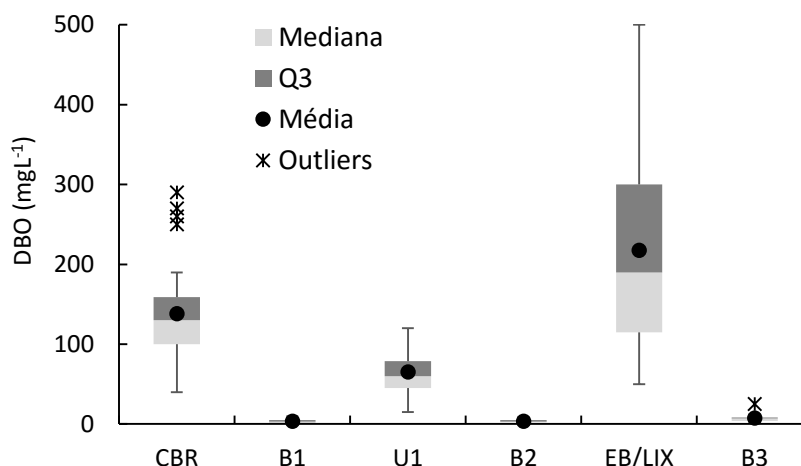


Figura 25 - Representação em boxplot da DBO₅ no sistema de banhados construídos após a adição de lixiviado. Período correspondente: 26/06/2014 à 29/01/2015

As concentrações médias de DBO no sistema de banhados construídos estão presentes na Tabela 12.

	Média	DP	N
CBR	138	62	29
B1	3,5	2,5	27
UASB1	65	28	30
B2	3,5	2,5	25
EB/LIX	217,7	121	30
B3	7,5	6	28

Tabela 12 – Média, desvio-padrão (DP) e número de amostras (N) da concentração de DBO (mgL⁻¹) no sistema de banhados construídos

A média de DBO₅ efluente do CBR em relação ao efluente do UASB1 foi maior devido ao despreendimento da biomassa aderida nos contadores rotatórios, o que contribuiu para a ocorrência de valores mais elevados de DBO₅. Isto pode ser verificado através dos valores de SST analisados para CBR, com média de 61 mgL⁻¹, enquanto que os valores analisados para UASB1 tiveram média de 31 mgL⁻¹ (ANEXO A).

Nos testes de análise de variância para os valores de concentração (mgL⁻¹) nas entradas e saídas dos banhados observou-se diferença significativa nas entradas entre os 3 banhados ($p < 0,000$). Já nas saídas, observou-se diferença significativa apenas para o B3 em relação aos demais ($p = 0,001$). Isto significa que o pré tratamento anaeróbio e o pré-tratamento anaeróbio + aeróbio em sequência não tiveram diferença significativa entre si para a depuração de DBO₅ presente no B1 e no B2.

Na Figura 26 estão apresentadas as eficiências médias de remoção de DBO nos sistemas. Os mecanismos que agem da remoção de matéria orgânica particulada nos banhados são semelhantes aos mecanismos que removem sólidos suspensos, ou seja, processos físicos de retenção de sólidos pelo seu tamanho, e posterior degradação, tornando-os solúveis. A matéria orgânica solúvel pode ser removida por processos aeróbios e anaeróbios.

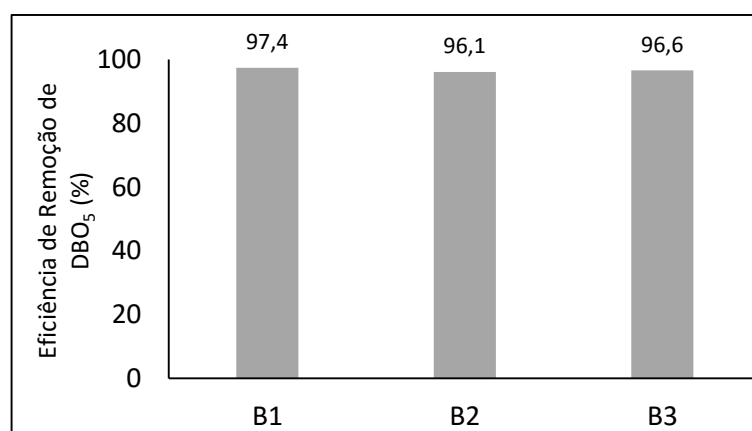


Figura 26 - Eficiência média de remoção de DBO₅ nos sistemas de banhados construídos B1, B2 e B3

As eficiências médias de remoção de DBO foram elevadas: 97,4 % \pm 2,4 (N=27) para o B1, 96,1 % \pm 2,8 (N=25) para o B2 e 96,6 % \pm 2,4 (N=28) para o B3; se comparadas às obtidas em outros sistemas de tratamento de efluentes domésticos e de lixiviados. A análise de variância (ANOVA) dos valores de remoção (%) não mostrou diferença significativa entre os três banhados ($p = 0,17$), indicando ter ocorrido aporte satisfatório de O₂ e nutrientes em todos os sistemas, principalmente naqueles de fluxo vertical. Conforme Campos (1999), as plantas aquáticas são responsáveis pela transferência de oxigênio que ocorre quando as mesmas incorporam o ar através das suas folhas e o transferem para o rizoma e raízes por meio do

aerênquima (tecido vegetal), proporcionando condições aeróbias na região de contato ou proximidades do substrato com as raízes.

O teste de DBO_5 detecta a matéria orgânica rapidamente biodegradável, passível de ser degradada por microrganismos em um período de 5 dias. Devido a isto, já era esperada alta remoção de DBO nos sistemas.

O teste de DBO_5 realizado para a quantificação de matéria orgânica em lixiviados é pouco discutido e/ou utilizado, visto tratar-se de um efluente com elevada carga orgânica recalcitrante. Nesta pesquisa não foram encontradas referências bibliográficas contendo dados de remoção de DBO_5 em sistemas de banhados construídos tratando lixiviado em conjunto com esgoto doméstico. A título de comparação, Bidone (2007) obteve remoções de DBO_5 superiores a 90% no período estável de tratamento, utilizando banhados construídos de fluxo subsuperficial como pós tratamento para lixiviado de aterro sanitário.

A resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) a qual complementa e altera a Resolução 357/2005, preconiza o limite de 120 mgL^{-1} para o lançamento de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, ou eficiência de remoção mínima de 60% para demanda bioquímica de oxigênio. Conforme valores apresentados neste estudo, os resultados obtidos atendem a esta resolução.

5.2.2 DQO Total e DQO Filtrada

DQO Total

Os dados obtidos mediante análise de DQO_T nas entradas dos sistemas de banhados mostraram uma ampla distribuição de valores, que variaram de $47,5 \text{ mgL}^{-1}$ à $615,3 \text{ mgL}^{-1}$ (efluente do CBR), 51 mgL^{-1} à $538,5 \text{ mgL}^{-1}$ (efluente do UASB1) e $98,3 \text{ mgL}^{-1}$ à $1.666,1 \text{ mgL}^{-1}$ para EB/LIX. Isto pode ser explicado pela própria variação das características de esgoto bruto e lixiviado que alimenta o sistema, sua eficiência, como também por problemas operacionais na planta piloto. Quando houve entupimento da alimentação geral do sistema, este teve que ser reabastecido com esgoto bruto da ETE Canoas fora do horário programado, provavelmente quando a ETE recebia efluentes de outros tipos (fossas sépticas, por exemplo), gerando um ponto bastante atípico com uma amostra de $1.666,1 \text{ mgL}^{-1}$ de DQO_T para a amostra de esgoto bruto e lixiviado à 10% (EB/LIX).

Na Figura 27, o comportamento da DQO_T é apresentado em formato boxplot. Os conjuntos B1, B2 e B3 mostraram menor dispersão de dados do que os conjuntos CBR, UASB1

e EB/LIX, e mostraram-se bastante semelhantes entre si, apesar de receberem efluentes com diferentes pré-tratamentos. Excluiu-se o ponto atípico (outlier) igual a 1666,1 mgL⁻¹ da caixa EB/LIX, para melhor visualização dos dados.

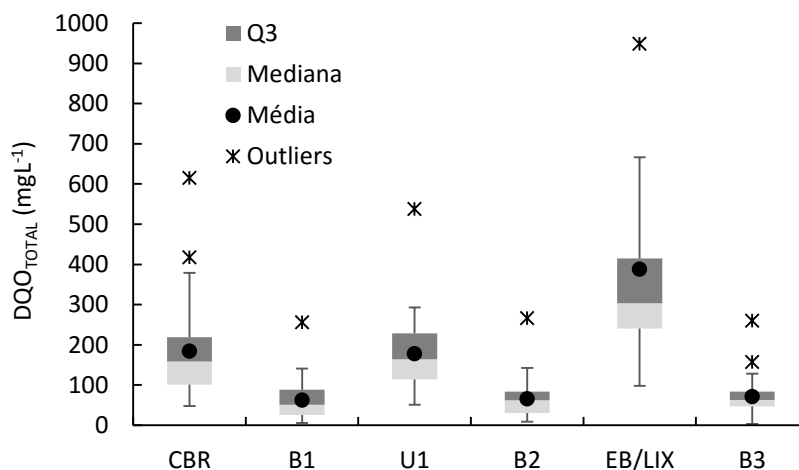


Figura 27 – Representação em boxplot da DQO_{TOTAL} no sistema de banhados construídos após a adição de lixiviado. Período correspondente: 26/06/2014 à 29/01/2015

As concentrações médias de DQO_T no sistema de banhados construídos estão presentes na Tabela 13.

	Média	DP	N
CBR	185	128	29
B1	63	53	28
UASB1	178	97	28
B2	66	54	26
EB/LIX	389	309	29
B3	72	51	28

Tabela 13 – Média, desvio-padrão (DP) e número de amostras (N) da concentração de DQO_T (mgL⁻¹) no sistema de banhados construídos

Assim como na DBO₅, as amostras de CBR também apresentou valores maiores de DQO_T do que as amostras do UASB1, pelo mesmo motivo. Visualmente era possível notar que o efluente do CBR apresentava grande quantidade de material em suspensão (Anexo A), o que elevou o valor da DQO_T.

A análise de significância mostrou que não há diferença significativa entre as entradas dos sistemas de banhados B1 e B2, mas que há diferença significativa deles em relação ao afluente do B3 (p< 0,000). Para a DQO_T do efluente, entretanto, não houve diferença significativa entre nenhum sistema de banhado construído (p= 0,814), ou seja, estatisticamente os tratamentos avaliados apresentaram concentrações semelhantes de DQO_T.

As eficiências médias de remoção de DQO_T para o período analisado estão presentes na Figura 28. O B3 obteve a maior eficiência, seguido pelo B2 e B1. Isto pode ser explicado pelo fato de ele ter recebido afluente com maior carga orgânica e, conseqüentemente, com mais material a ser degradado do que os afluentes dos outros sistemas, em que uma parte dos compostos orgânicos já haviam sido degradados, seja pelo processo anaeróbio ou anaeróbio + aeróbio, sendo este o caso do B1, que teve a menor eficiência entre os 3.

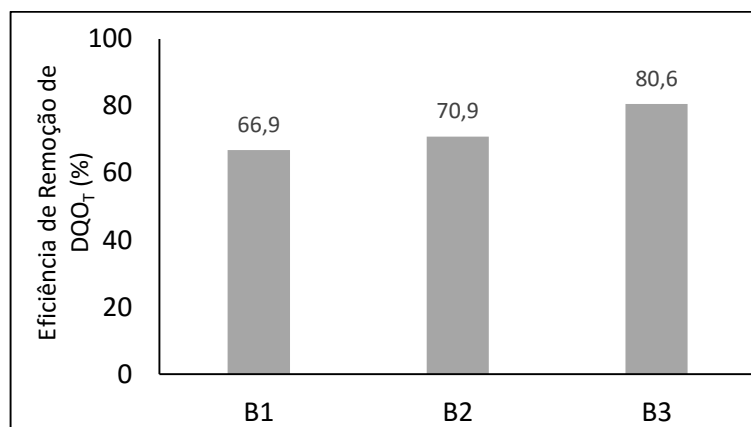


Figura 28 - Eficiência média de remoção de DQO_T nos sistemas de banhados construídos B1, B2 e B3

Embora não tenha ocorrido diferença significativa entre as concentrações de DQO_T nos efluentes dos 3 banhados, foi encontrada diferença significativa nas eficiências (%) de remoção entre o B3 e o B1 ($p=0,027$). Isto indica que o sistema B3 obteve eficiências de remoção estatisticamente diferentes ao sistema B1.

Resultados parecidos foram obtidos por Bidone (2007), em que as eficiências de remoção de DQO em banhados ficaram muito próximas à 90%, nos períodos em que as plantas já estavam aclimatadas.

Nos banhados, as moléculas orgânicas são degradadas em processos aeróbios e anaeróbios. Uma parte significativa de matéria orgânica pode ser removida por sedimentação (ITRC, 2003).

Presentes nos lixiviados, os hidrocarbonetos são removidos principalmente pelo mecanismo da biodegradação, que ocorre em meio aeróbio ou anaeróbio dependendo da disponibilidade de oxigênio e da estrutura molecular do componente (ITRC, 2003). Em experimento realizado por Bubba et al., (1998), com banhado construído de fluxo subsuperficial horizontal utilizado como tratamento terciário, teve-se eficiência de remoção superior a 50% de hidrocarbonetos alifáticos, alquilbenzenos, naftaleno e nonilfenol.

Baixas eficiências de remoção foram relatadas por Bubba et al., (1998), que estariam associadas à baixa atividade das plantas durante o inverno. As estações climáticas influenciam

o balanço hídrico dos banhados construídos e por consequência podem alterar a temperatura do efluente, modificando o comportamento das plantas e dos microrganismos. Na Figura 29 tem-se o comparativo das médias mensais das cargas orgânicas aplicadas e respectivas eficiências médias de remoção para o B1.

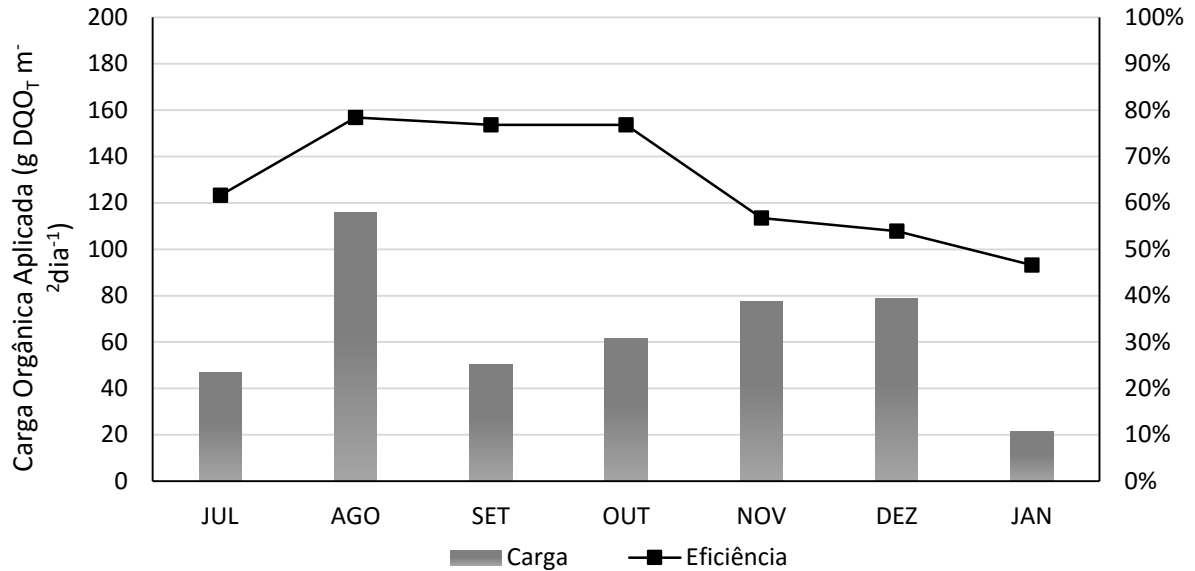


Figura 29 – Médias mensais de cargas orgânicas aplicadas e respectivas eficiências médias de remoção para o B1

No Banhado 1, a eficiência média mensal variou de 46,6% no mês de janeiro, à 78,4% no mês de agosto, com respectivas cargas aplicadas de 21,4 g DQO_T m⁻²d⁻¹ e 115,8 g DQO_T m⁻²d⁻¹. Ao contrário do que era previsto, no mês de agosto (inverno) não houve redução da eficiência pelas baixas temperaturas e/ou baixa atividade biológica, pois foi registrada a maior eficiência neste período. A eventual diluição do efluente pela sua mistura com a água da chuva foi corrigida no cálculo da eficiência, que levou em consideração o valor da carga na entrada e na saída. Em relação ao manejo das plantas, não foi observada queda na eficiência pela poda realizada na primeira quinzena do mês de setembro.

O que se pode observar para o B1, é que no mês em que houve maior carga aplicada, houve também a maior remoção, ao passo que no mês de menor carga aplicada, menor também sua eficiência de remoção. Entretanto, não foi observada correlação linear entre carga aplicada e eficiência de remoção ($r^2 = 0,0026$).

O comportamento do B2 pode ser visto na Figura 30.

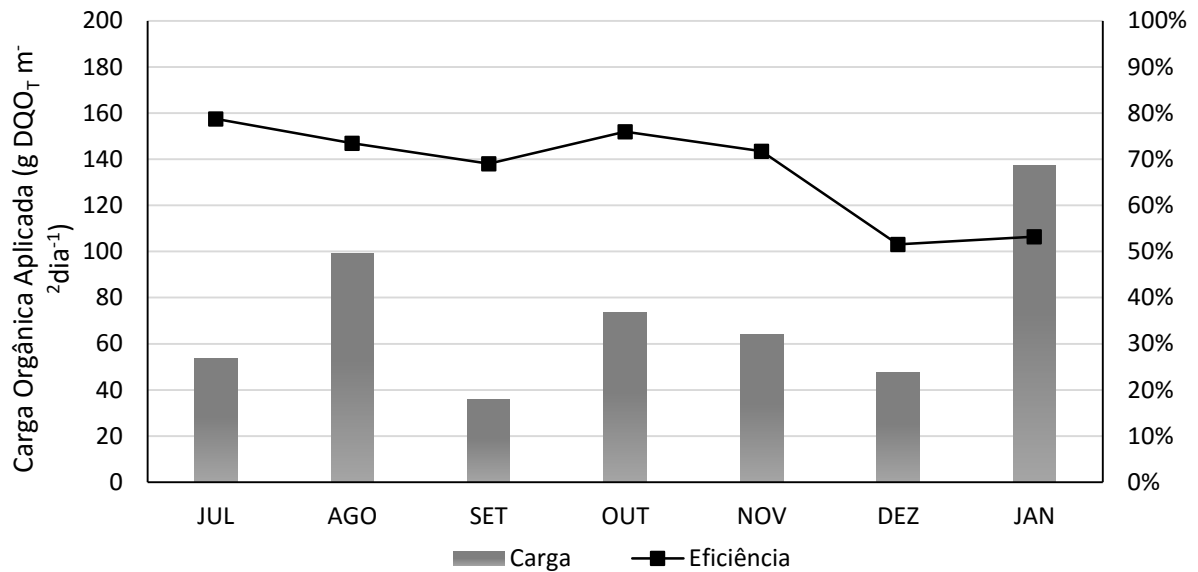


Figura 30 - Médias mensais de cargas orgânicas aplicadas e respectivas eficiências médias de remoção para o B2

A menor eficiência foi registrada em dezembro, que foi de 51,5%, com 47,8 g DQO_T m⁻² d⁻¹ de carga aplicada. Já a maior eficiência observada foi observada no mês de julho, de 78,8%, onde a carga aplicada foi de 53,5 g DQO_T m⁻² d⁻¹. Não foi possível observar nenhuma correlação entre carga aplicada e eficiência de remoção ($r^2 = 0,3563$). Assim como no B1, boas eficiências de remoção foram encontradas nos meses mais frios do ano, indicando que não houve redução da atividade dos microrganismos pelas baixas temperaturas. Não foi observada influência entre a poda realizada em setembro e a eficiência de remoção.

No B3 (Figura 31), todos os meses analisados apresentaram boas eficiências de remoção, à exceção do mês de dezembro, com a menor eficiência e carga orgânica registrada: 46,7% e 94,1 g DQO_T m⁻² d⁻¹, respectivamente. A maior eficiência foi no mês de outubro, de 84,5%, também com a maior carga aplicada, de 201,6 g DQO_T m⁻² d⁻¹. O comportamento da DQO_T no B3 sugere uma tendência em que quanto maior a carga aplicada, maior também a eficiência de remoção, entretanto também não foi observada uma boa correlação linear entre estes dois parâmetros ($r^2 = 0,0803$). Para esse sistema, a poda das macrófitas realizadas em setembro também não provocou queda na eficiência.

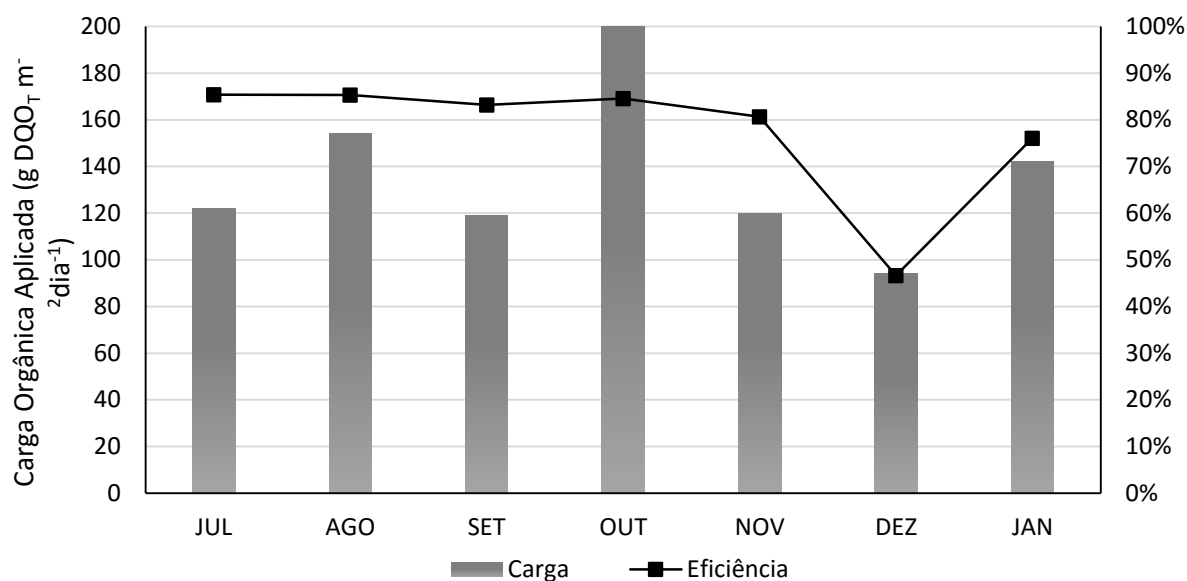


Figura 31 - Médias mensais de cargas orgânicas aplicadas e respectivas eficiências médias de remoção para o B3

As menores eficiências de remoção nos banhados 1, 2 e 3 foram encontradas nos meses mais quentes, como dezembro e janeiro. As cargas aplicadas nesses meses variaram bastante de um banhado construído para outro. O monitoramento realizado durante o verão teve apenas 4 amostragens, não sendo possível, portanto, fazer uma comparação entre as estações do ano analisadas, dada pela limitação do período de monitoramento nesta estação do ano.

Para o B1 e B2, não foi possível verificar se houve uma carga mínima necessária para o estabelecimento de uma determinada capacidade de remoção pelos sistemas. Já para o B3, pôde ser observado que cargas próximas à 120 g DQO_T m⁻² dia⁻¹ resultaram em eficiências próximas à 80%.

Apesar da elevada concentração de nitrogênio amoniacal presente no lixiviado (Anexo A), os resultados para DQO mostram que esta não foi capaz de inibir a atividade microbiana a nível de toxicidade bactericida.

Referente à legislação Brasileira, as Resoluções CONAMA nº 430/2011 e nº 357/2005 não fazem referência ao padrão de lançamento para o parâmetro DQO. No entanto, as Resoluções CONSEMA/RS 128/2006 e 129/2006 fixam padrões de emissão de efluentes líquidos e padrões de emissão de toxicidade (respectivamente), para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Na Resolução 128/2006, os padrões de emissão de DQO (mgL⁻¹) variam conforme a vazão do efluente. O limite de lançamento para vazões de até 20 m³d⁻¹ é de 400 mgL⁻¹ de DQO, tanto para efluentes domésticos quanto industriais. Neste trabalho, todas as amostras dos banhados construídos tiveram DQO menores que 400 mgL⁻¹.

DQO Filtrada

O comportamento da DQO_{Fil} no sistema pode ser visto na Figura 32. Observa-se que os conjuntos de DQO_{Fil} apresentaram menor variação em comparação com os conjuntos de DQO_{TOTAL} (Figura 32), indicando que a matéria orgânica particulada teve influência na concentração de DQO. Um valor muito atípico para DQO_{Fil} igual a $1418,2 \text{ mgL}^{-1}$ foi encontrado para a amostra EB/LIX, causado por problemas ocorridos na alimentação do sistema. Este ponto também foi retirado do gráfico em boxplot, para a melhor representação do mesmo.

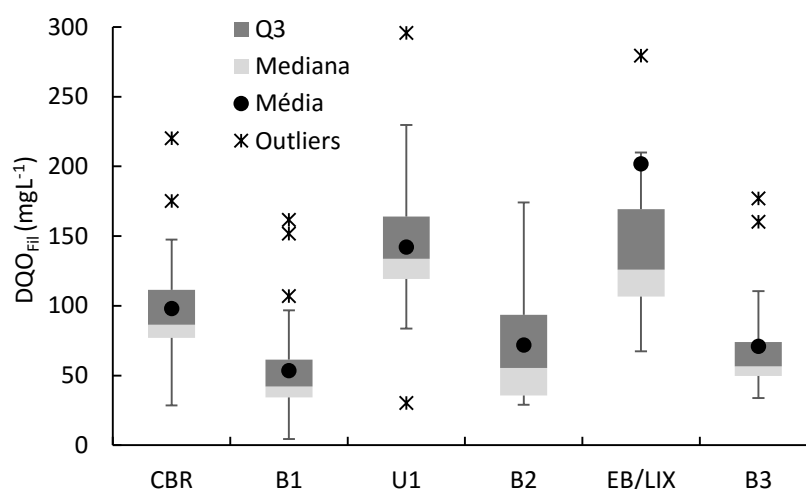


Figura 32 - Representação em boxplot da DQO_{Fil} no sistema de banhados construídos após a adição de lixiviado. Período correspondente: 24/07/2014 à 29/01/2015

As concentrações médias de DQO_{Fil} no sistema de banhados construídos estão presentes na Tabela 14.

	Média	DP	N
CBR	98	41	23
B1	54	40,5	24
UASB1	142,5	52	24
B2	72	46	22
EB/LIX	202	278	22
B3	71	38	22

Tabela 14 – Média, desvio-padrão (DP) e número de amostras (N) da concentração de DQO_{Fil} (mgL^{-1}) no sistema de banhados construídos

Não foi observada diferença significativa entre os valores de concentração de DQO_{Fil} na entrada do sistemas de banhados construídos ($p= 0,105$). Isto deve provavelmente à grande variação encontrada nos resultados, observada pelos elevados valores de desvio padrão. Também não houve diferença significativa entre as concentrações de DQO_{Fil} no efluente dos banhados ($p= 0,241$). Estatisticamente os pré-tratamentos e o afluente sem nenhum pré-

tratamento tiveram comportamento semelhante com relação à concentração de DQO_F . O mesmo pode-se dizer sobre os tratamentos efetuados pelos 3 sistemas de banhados construídos.

O comparativo de eficiência mostra que o B2 foi o que obteve a maior eficiência de remoção, apesar da superioridade estar entre 9 e 10% aproximadamente, em referência aos demais sistemas (Figura 33).

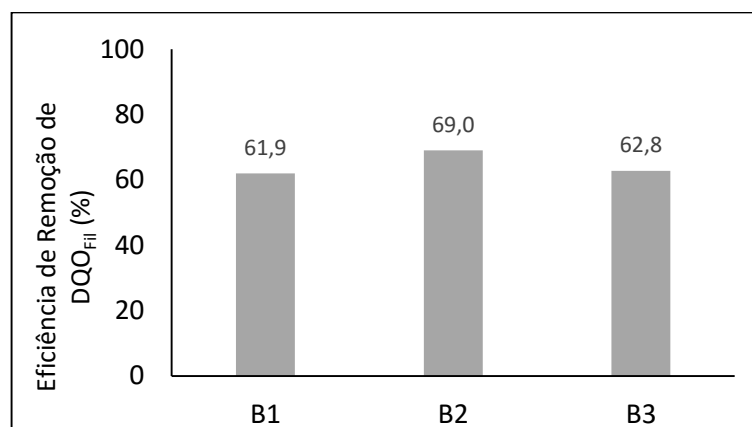


Figura 33 - Eficiência média de remoção de DQO_{Fil} nos sistemas de banhados construídos B1, B2 e B3

A análise de variância ANOVA não apontou diferença significativa entre as eficiências de remoção no sistema de banhados construídos ($p = 0,565$), mostrando, novamente, que os 3 tratamentos tiveram comportamento semelhante em relação à DQO_F .

A correlação de Pearson entre DQO total e filtrada foi baixa, com valor igual a 0,226, indicando que não houve uma tendência em relação ao comportamento destes dois parâmetros.

A Tabela 15 apresenta um comparativo entre DQO total, filtrada e particulada, sendo esta última calculada pela diferença entre as outras duas. Nos efluentes dos banhados, algumas amostras tiveram o valor da DQO filtrada maior que a total e, com isso, impossibilitando o cálculo correto da DQO na sua forma particulada.

	DQO Total	DQO Filtrada	DQO Particulada
CBR	185 ± 128 (N=29)	98 ± 41 (N=23)	133,5 ± 108,5 (N=19)
B1	63 ± 53 (N=28)	53,5 ± 40,5 (N=24)	24 ± 24,5 (N=18)
UASB1	178 ± 97 (N=28)	142,5 ± 52,5 (N=24)	67 ± 72 (N=18)
B2	66 ± 54 (N=26)	72 ± 46 (N=22)	23 ± 29 (N=14)
EB/LIX	389 ± 309 (N=29)	202 ± 278 (N=22)	240 ± 171 (N=21)
B3	72 ± 51 (N=28)	71 ± 38 (N=22)	28 ± 31,5 (N=16)

Tabela 15 – Comparativo entre as médias de DQO total, filtrada e particulada afluente e efluente aos sistemas de banhados construídos

A partir da Tabela 15, pode-se dizer que a maior fração da DQO presente no afluente e efluente ao sistema de banhados é a DQO na sua forma solúvel, à exceção do CBR, que

apresenta uma grande contribuição da fração particulada devido ao biofilme que se desprende dos contadores rotatórios, e do esgoto bruto, pois não passou por nenhum tratamento.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), poluentes solúveis podem oferecer resistência a sua remoção por não estarem prontamente disponíveis para sua utilização pela biomassa. Em sistemas biológicos, a distribuição de tamanho dos compostos é modificada ao longo das etapas de tratamento devido principalmente à ocorrência de fenômenos como floculação, quebra enzimática de macromoléculas e oxidação bioquímica (ZHAO et al., 2012), sendo, portanto, significativamente afetada pelas condições operacionais dos sistemas de tratamento, tais como tempo de detenção hidráulica, configuração do reator e tipo de substrato (BARKER et al., 1999).

Relação DBO_5/DQO_T

A análise da biodegradabilidade dos efluentes através da relação DBO/DQO pode fornecer dados a respeito da sua tratabilidade por processos biológicos. A respeito das relações DBO/DQO mostradas na Tabela 16, pode-se observar que a adição de 10% de lixiviado ao esgoto bruto não reduziu sua biodegradabilidade, visto que o valor médio para esta relação ficou acima do valor encontrado para o esgoto bruto. No entanto, o N amostral do esgoto bruto foi menor que a metade de amostras realizadas para EB/LIX, e o DP também foi menor, indicando menor variabilidade nos dados.

	EB	LIX	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
N	11	1	29	25	28	20	29	26
Média	0,61	0,06	1,06	0,09	0,42	0,07	0,76	0,20
DP	± 0,22		± 0,77	± 0,10	± 0,25	± 0,05	± 0,56	± 0,43

Tabela 16 – Relações DBO_5/DQO_T no afluente e efluente aos sistemas de banhados construídos

O lixiviado apresentou um valor muito próximo de zero, indicando tratar-se de um lixiviado com baixa biodegradabilidade devido à presença de substâncias tóxicas e recalitrantes. A relação DBO/DQO diminuiu ao passar pelo tratamento no UASB1, mas, ao passar pelo CBR, esta relação aumentou. Isto indica evolução da biodegradabilidade nos tratamentos. Porém, como dito anteriormente, houve interferência nos valores de DBO e DQO para o efluente do CBR pelo desprendimento de biofilme, o que ocasionou valores mais elevados, ficando difícil fazer qualquer afirmação sobre isto.

O B3 obteve um valor mais elevado na relação DBO_5/DQO_T do que os demais banhados pois foi verificada maior remoção de DQO. O efluente dos sistemas de banhados construídos

foi caracterizado como de baixa biodegradabilidade, indicando que a DQO remanescente não é composta por poluentes de fácil degradação ou trata-se de DQO inerte.

5.2.3 COT

Na Figura 34 são apresentados os dados de COT em formato boxplot. Houve pouca dispersão nos dados de COT para os banhados B1, B2 e B3, que apresentaram médias bastante próximas.

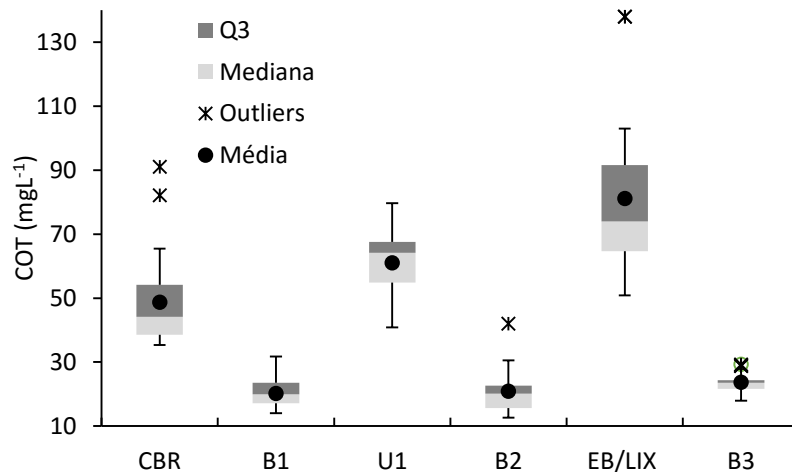


Figura 34 - Representação em boxplot da concentração de COT no sistema de banhados construídos. Período correspondente: 31/07/2014 à 29/01/2015

A maior dispersão dos dados ocorreu nas entradas do sistema. Foi possível observar que para o parâmetro COT, o desprendimento de biofilme dos contadores rotatórios no CBR não influenciou nos resultados, visto que a análise era feita com a amostra decantada, conforme instruções do aparelho de análise (Tabela 6).

As concentrações médias de COT no sistema de banhados construídos estão presentes na Tabela 17.

	Média	DP	N
CBR	49	14,5	24
B1	21	4,5	24
UASB1	61	12,5	23
B2	21	8	23
EB/LIX	81	23	23
B3	24	3	23

Tabela 17 - Média, desvio-padrão (DP) e número de amostras (N) da concentração de COT (mgL^{-1}) no sistema de banhados construídos

A concentração de COT afluente aos 3 banhados são significativamente diferentes entre si ($p < 0,000$), comprovando que o tipo de pré-tratamento influencia neste parâmetro. No efluente, o teste de variância ANOVA não apontou diferença significativa entre os sistemas, com $p=0,054$. Este resultado indica que os três banhados possuem comportamento semelhante na concentração de COT, e que o pré-tratamento dos sistemas B1 e B2 foi dispensável neste caso.

A Figura 35 apresenta a eficiência média de remoção de COT pelos banhados.

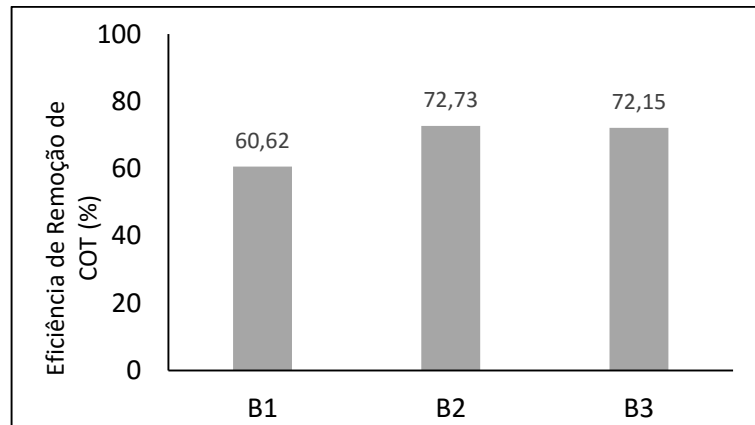


Figura 35 - Eficiência média de remoção de COT nos sistemas de banhados construídos B1, B2 e B3

A eficiência de remoção de COT entre os sistemas B1, B2 e B3 variou de 60 à 73%. A análise de significância apontou diferença significativa apenas para o B1 em relação ao B2 e B3 ($p= 0,015$). Entre os sistemas B2 e B3 não foi encontrada diferença significativa ($p= 0,169$).

Assim como DBO e DQO, foram encontradas boas eficiências de remoção de COT pelos banhados. Salienta-se que houve aporte de oxigênio dissolvido necessário para oxidação aeróbia, ocorrido tanto pelo regime hidráulico dos banhados verticais quanto pela oxigenação provocada pelas macrófitas. Os valores de OD ao final dos banhados (Anexo A) indicam que houve boa recuperação de oxigênio nos tratamentos.

5.3 ESPECTROFOTOMETRIA

Conforme resultados vistos anteriormente, os efluentes dos sistemas de banhados construídos apresentaram valores médios de DQO total e filtrada entre 63 e 72 mgL⁻¹, sendo de interesse nesta pesquisa avaliar a presença compostos recalcitrantes neste efluente, podendo examinar a capacidade dos banhados em remover esta fração. Nesta etapa serão apresentados os resultados referentes às análises de espectroscopia de absorbância UV-VIS e de fluorescência.

5.3.1 Absorbância

As análises de absorbância compreenderam 6 amostragens, correspondentes ao período de 04/12/2014 à 29/01/2015.

O espectro UV-VIS das amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX para o dia 08/01/2015 está apresentado na Figura 36. Os demais gráficos foram semelhantes e estão apresentados no Anexo B.

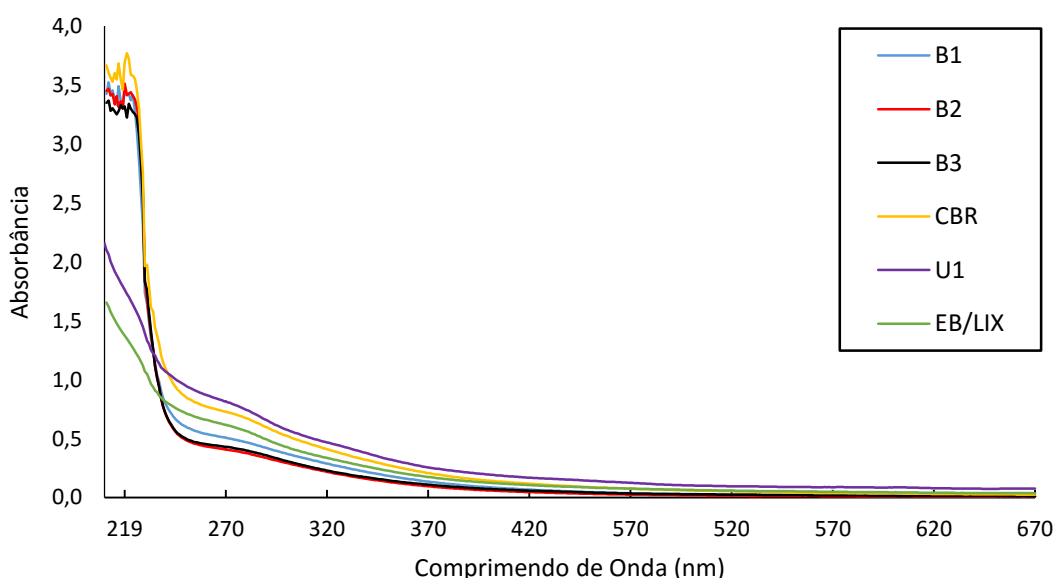


Figura 36 – Espectro UV-VIS para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX coletadas no dia 08/01/2015

Os espectros observados para B1, B2, B3 e CBR foram semelhantes, variando apenas sua absorbância, bem como para UASB1 e EB/LIX. Os espectros sugerem uma forte absorbância na região UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$), responsável por cromóforos de grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e ácidos aromáticos (VILLA, 2005).

Para Canellas e Santos (2005), espectros UV-VIS de substâncias húmicas apresentam pouca definição: a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda, fornecendo pouca informação estrutural. Entretanto, no espectro apresentado na Figura 36, as amostras apresentam um ombro de absorção centrado em 280 nm. Ghosh e Schnitzer (1979), também observaram um ombro de absorção centrado na região de 250 - 270 nm nos espectros de UV-VIS para ácidos húmicos, que foi atribuído à absorção de estruturas do tipo quinonas, proveniente da decomposição de ligninas e polifenóis efetuada pela ação dos microrganismos.

A fim de investigar características específicas, foram utilizados coeficientes de absorvidade, ou seja, as relações E_{254}/E_{436} , E_{465}/E_{665} , A_{254}/COD , A_{285}/COD e a estimativa da aromaticidade (%) (Tabela 18). A razão E_{254}/E_{436} indica a presença de substâncias húmicas em solução. Valores entre 4 e 11, confirmam a presença de substâncias húmicas, derivadas de plantas e da matéria orgânica do solo. Os valores elevados dessa razão indicam características menos condensadas ou menos humificadas da amostra em análise (SANCHES et al., 2007).

	E_{254}/E_{436}	E_{465}/E_{665}	A_{254}	SUVA_{254}	A_{285}/COD	Aromaticidade (%)
CBR	$8,11 \pm 1,03$	$2,79 \pm 0,52$	$0,7407 \pm 0,17$	1,6803	1,2656	$25,7 \pm 1,70$
UASB1	$6,94 \pm 0,99$	$2,04 \pm 0,39$	$0,8243 \pm 0,12$	2,3790	1,7776	$27,2 \pm 1,78$
EB/LIX	$7,10 \pm 0,23$	$1,99 \pm 0,23$	$0,7100 \pm 0,10$	1,6921	1,3126	$27,0 \pm 0,91$
B1	$12,20 \pm 1,22$	$6,77 \pm 3,56$	$0,6126 \pm 0,10$	2,7172	2,0976	$22,2 \pm 1,58$
B2	$12,07 \pm 2,48$	$3,71 \pm 1,07$	$0,5771 \pm 0,13$	2,0944	1,6508	$20,3 \pm 3,26$
B3	$11,87 \pm 2,75$	$3,78 \pm 1,67$	$0,5416 \pm 0,07$	2,3366	1,8223	$21,3 \pm 3,25$

Tabela 18 – Coeficientes de absorvidade para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX e estimativa da aromaticidade (N=6 para as razões E_{254}/E_{436} , E_{465}/E_{665} e Arom. (%); N=1 para SUVA_{254} e A_{285}/COD)

Sendo assim, observou-se que o efluente dos sistemas de banhados construídos são menos humificados e menos condensados que as amostras de seus afluentes, por apresentarem os maiores valores na razão E_{254}/E_{436} . A ordem crescente de humificação ficou assim estabelecida: UASB1 < EB/LIX < CBR < B3 < B2 < B1. A amostra menos humificada e com cadeias menos condensadas foi a do B1, efluente do sistema que recebeu esgoto bruto e lixiviado pré-tratado por reator UASB seguido de contator biológico rotatório. Entre os 3 sistemas, o B1 foi o que apresentou as menores concentrações médias de DBO_5 , DQO_T , DQO_{Fil} e COT no efluente.

A relação E_{465}/E_{665} , correspondente à razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm é freqüentemente utilizada por muitos pesquisadores para a caracterização das SH's (SANCHES et al., 2007). O valor da relação E_{465}/E_{665} é geralmente indicado como sendo inversamente proporcional ao peso molecular e proporcional à acidez da molécula (KANG et al., 2002). O

aumento da razão indica menor aromaticidade, peso molecular e presença em proporções maiores dos componentes alifáticos.

O efluente dos sistemas de banhados construídos apresentou valores maiores da relação E_{465}/E_{665} do que seu afluente. Isto sugere uma redução da aromaticidade, apresentando um efluente com características estruturais mais simples, sendo coerente com o que se espera de um sistema de tratamento, onde estruturas mais complexas, como proteínas por exemplo, são degradadas. O B1 apresentou valor maior na relação E_{465}/E_{665} que o B2 e o B3. Para Canelas e Santos (2001), valores baixos, entre 2 e 5, implicam um alto grau de aromaticidade, e os valores mais altos, acima de 10, indicam um maior conteúdo de cadeias alifáticas. Já para Rosa et al., (2000), valores menores que 4 indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, e valores maiores que 4, presença de poucas estruturas aromáticas condensadas. Valores maiores que 4 foram encontrados para o B1, B2 e B3, no entanto as médias ficaram abaixo de 4 para o B2 e o B3, e acima de 4 para o B1. Ao avaliar a relação E_{465}/E_{665} para substâncias húmicas extraídas de lixiviados de aterros sanitários novos e antigos, Kang et al., (2002), encontraram valor médio de 5,52 para ácidos húmicos e 6,52 para ácidos fúlvicos para lixiviado estabilizado.

Estudos realizados por Westerhoff e Anning (2000), mostraram que valores de $SUVA_{254}$ próximos de $1,2 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$ indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (atividade bacteriana) ou de efluentes industriais e/ou domésticos, enquanto valores próximos a 4,4 indicam presença, principalmente, de ácidos fúlvicos. Os valores de $SUVA_{254}$ ficaram entre os valores supracitados, no entanto, todos aproximaram-se mais de 1,2 do que de 4,4, permitindo inferir que houve pouca presença dos ácidos fúlvicos.

Para caracterizar a presença do carbono orgânico dissolvido, Rostan e Cellot (1995), utilizaram a razão A_{285}/COD , que fornece um indicativo da composição do COD: quando o valor da razão for menor do que 10, indica predomínio de carbono alifático, isto é, de cadeia aberta saturada, enquanto a razão próxima de 20 indica predomínio de ácidos fúlvicos. Todas as amostras apresentaram valores inferiores a 10 para a razão A_{285}/COD , permitindo inferir o predomínio de carbono alifático, de cadeia aberta saturada.

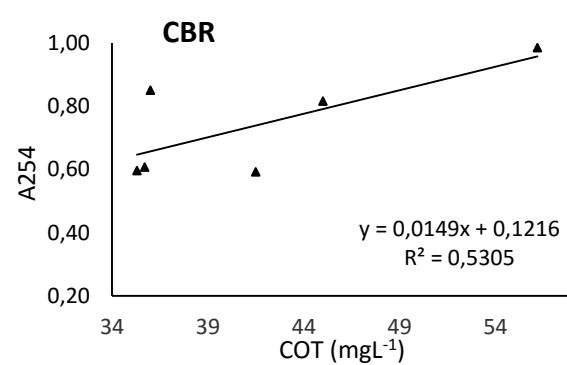
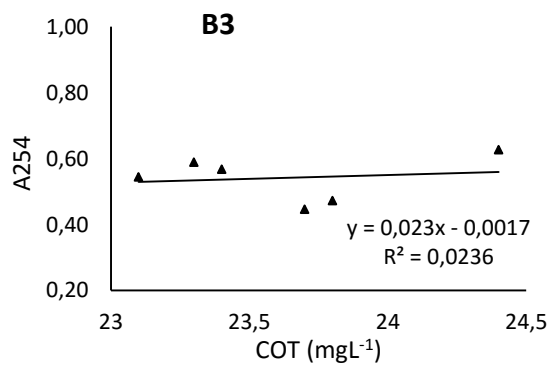
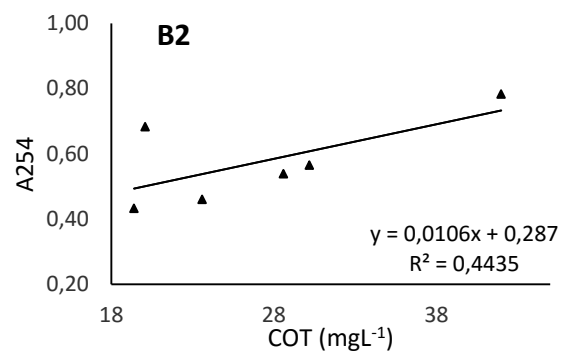
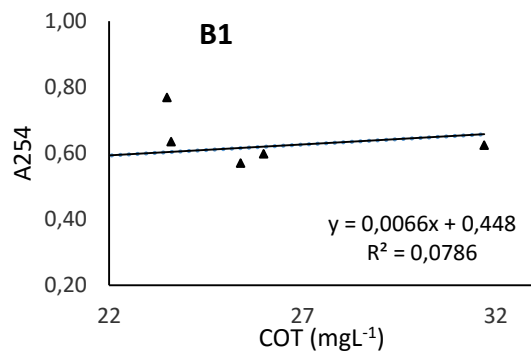
A aromaticidade, calculada de acordo com Peuravuori e Pihlaja (1997), representa uma estimativa da porcentagem de anéis aromáticos, utilizando o quociente A_{250}/A_{365} , o qual é inversamente proporcional ao tamanho molecular e a aromaticidade. As amostras EB/LIX e UASB1 apresentaram a maior aromaticidade, seguidas pelo CBR, B1, B3 e B2, respectivamente. Estes resultados corroboram com resultados obtidos pelos coeficientes anteriores.

Em águas da planície de inundação do alto Rio Paraná, foram encontrados valores de aromaticidade próximos a 30% em alguns pontos, sugerindo a contribuição de carbono alóctone no local (AZEVEDO et al., 2008). Em substâncias húmicas extraídas do Rio Itapanhaú (SP), a aromaticidade situou-se na faixa de 25 a 32% (SLOBODA, 2007).

UV₂₅₄ e correlações

A análise da absorbância em 254 nm (UV₂₅₄) tem sido muito estudada para a avaliação da MOD, pois boas correlações foram obtidas entre a absorbância no comprimento de onda de 254 nm e a concentração de matéria orgânica dissolvida em efluentes e águas naturais.

Foram correlacionadas a absorbância em 254 nm e a concentração de COT (mgL⁻¹); e UV₂₅₄ e o parâmetro cor verdadeira (indicativo de substâncias húmicas) (Figuras 37 e 38).



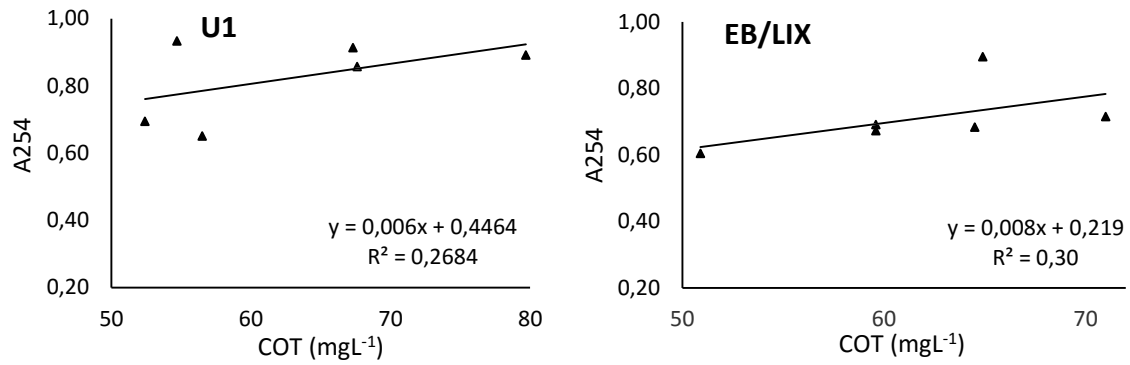


Figura 37 – Correlação entre Absorbância em 254 nm e concentração de COT (mgL⁻¹)

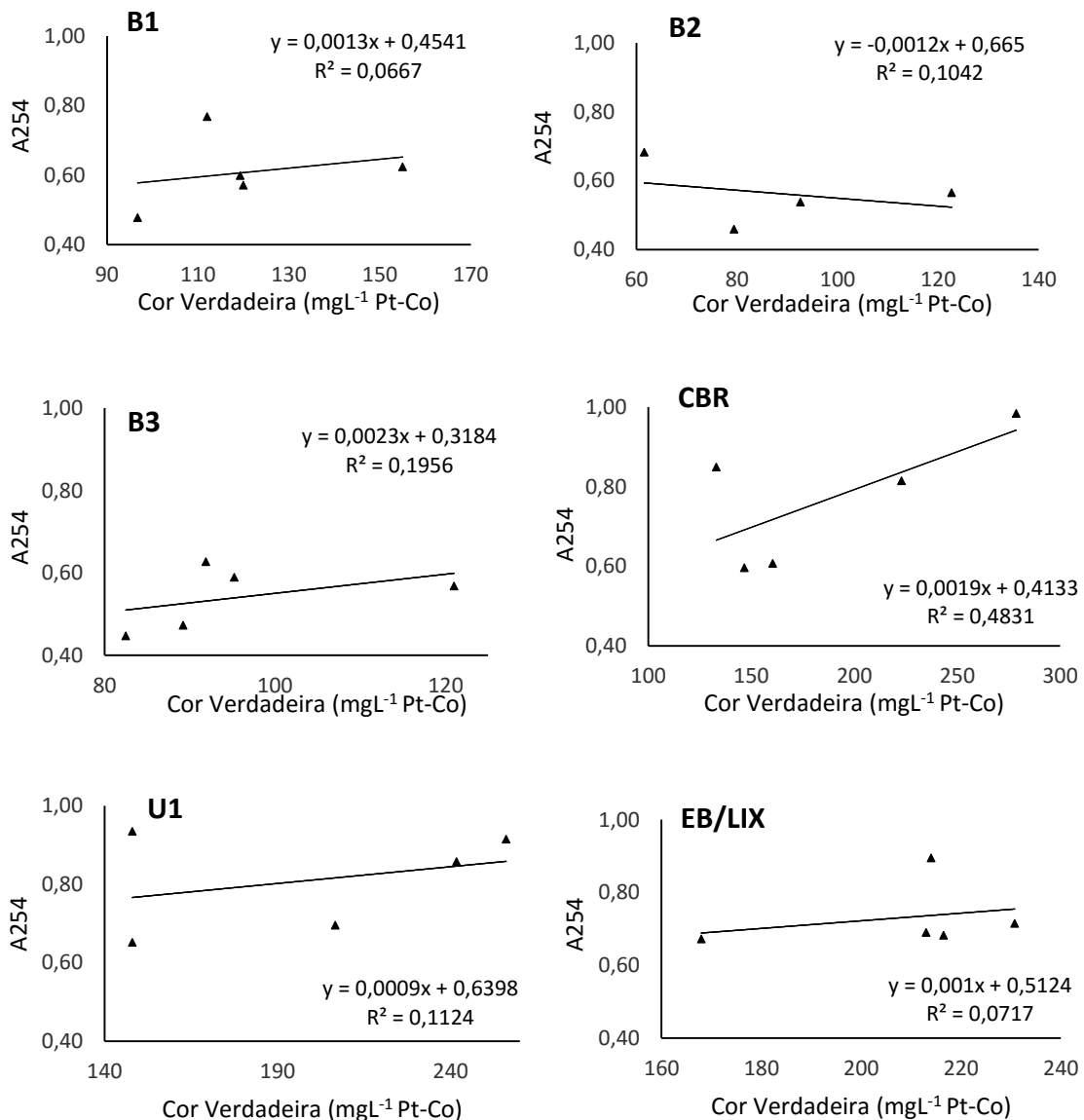


Figura 38 – Correlação entre Absorbância em 254nm e Cor Verdadeira (mgL⁻¹ Pt-Co)

As baixas correlações podem ser atribuídas ao reduzido número de amostras (N=6), e ao fato de terem sido analisadas amostras da mistura com esgoto doméstico, o que pode ter influenciado nos resultados. Altas correlações poderiam ser obtidas se fossem analisadas

substâncias húmicas extraídas do lixiviado, mediante técnicas propostas pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. No entanto, mesmo com baixos coeficientes de correlação, as medidas de absorvância podem ser utilizadas para monitorar um determinado processo (DOBBS et al., 1972).

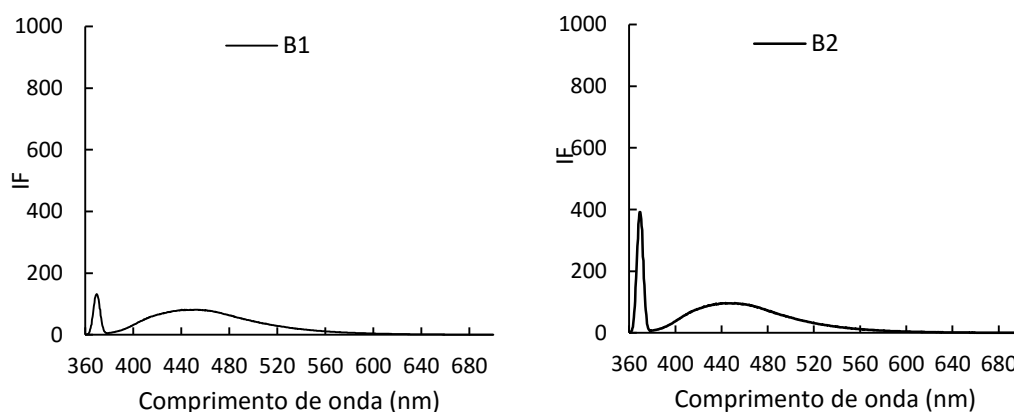
5.3.2 Fluorescência

A fluorescência tem sido amplamente reconhecida como uma técnica relativamente simples, sensível e útil para o estudo funcional e estrutural de amostras de substâncias húmicas. As principais vantagens desta técnica são a alta sensibilidade e seletividade, pois somente aqueles grupos funcionais que fluorescem podem ser observados (SENESI et al., 1991).

Os espectros de fluorescência de substâncias húmicas são constituídos pela soma dos espectros de diferentes tipos de fluoróforos presentes nelas, consequência da complexidade molecular e heterogeneidade das mesmas (SANTOS, 2006).

Espectros de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos mediante excitação em 370 nm (Figura 39). Para registrar um espectro de emissão, irradia-se a amostra com um comprimento de onda de excitação fixo e mede-se a intensidade da luz reemitida, numa faixa espectral definida.



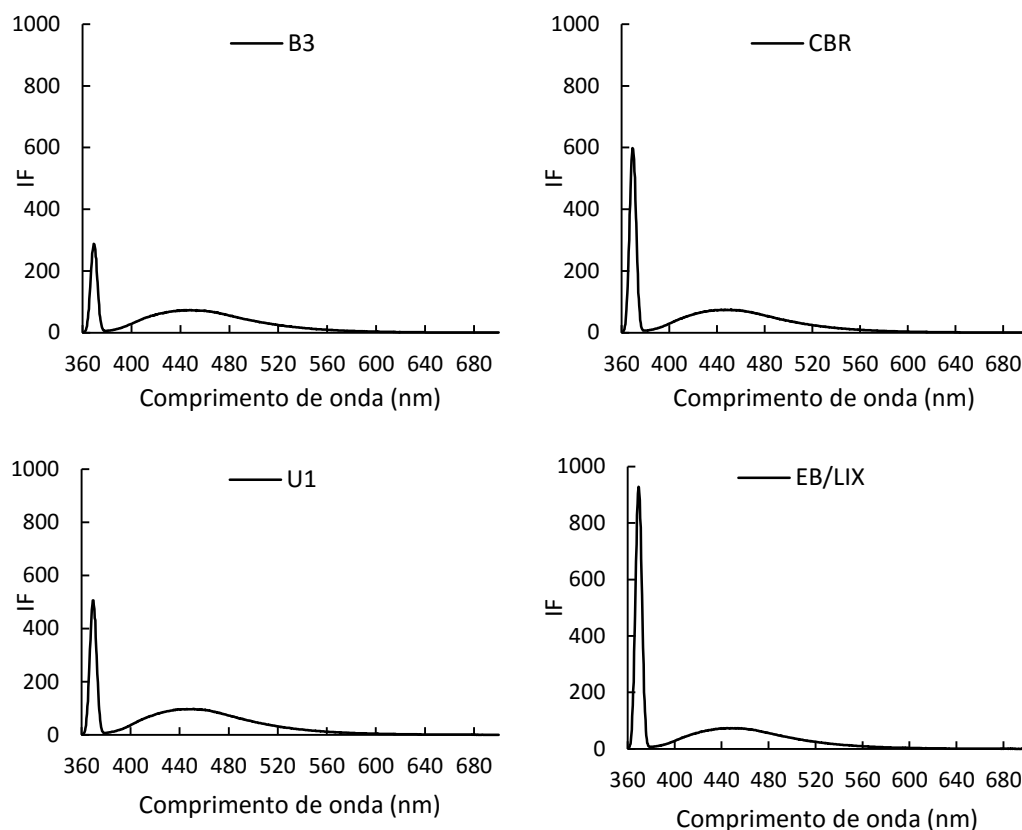


Figura 39 – Espectros de emissão com λ_{exc} em 370 nm para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX coletadas no dia 29/01/2015
IF = Intensidade de fluorescência (u.a.)

Todas as amostras tiveram espectros com perfis semelhantes, variando apenas sua intensidade de fluorescência. A banda centrada em 370 nm foi encontrada em todas as amostras coletadas. Kang et al., (2002), ao examinar espectros de emissão e excitação de ácidos húmicos e fúvicos extraídos de lixiviados de aterros sanitários, encontraram bandas máximas em 360 e 400 nm. As bandas em menores comprimentos de onda foram atribuídos a presença de cadeias aromáticas mais simples, enquanto bandas na região de 400 nm seriam devidos à fluoróforos de cadeias aromáticas condensadas e conjugadas.

Segundo Canellas e Santos (2005), comprimentos de onda menores e elevada intensidade relativa de fluorescência podem ser um indicativo de componentes estruturais mais simples, menor grau de policondensação aromática e menor nível de conjugação dos fluoróforos. Já alguns autores atribuíram uma banda fina em 350 nm (de menor intensidade) como correspondente à banda Raman da água (SIERRA et al., 1995). Conforme Santos (2006), no espectro de emissão de ácidos húmicos extraídos do solo submetido a adição de lodo de esgoto, o aparecimento de uma banda próxima a 341 nm foi atribuída a possível decorrência da presença de estruturas aromáticas simples, como quinonas e estruturas não condensadas, prováveis de resíduos pouco humificados.

Os espectros de emissão das substâncias húmicas são geralmente caracterizados por uma banda larga de absorção, com intensidade relativa e comprimento máximo de absorção que varia numa faixa limitada para substâncias húmicas de mesma natureza e origem, mas altamente dependente do material húmico estudado. Segundo Sierra et al., (1995), os espectros de emissão de compostos húmicos de diferentes origens apresentam uma única banda cujo máximo muda em função do comprimento de onda de excitação utilizado. Em geral, ácidos húmicos de água doce apresentam posições de máximo que variam entre 410 e 490 nm (com λ_{exc} entre 310 e 370 nm), e ácidos fúlvicos marinhos (estuários, oceanos, águas intersticiais) mostram máximos que variam de 410 e 455 nm (SENESI, 1990).

A intensidade máxima de fluorescência ocorreu em 370 nm. O deslocamento da intensidade máxima de fluorescência para menor comprimento de onda indica a presença de substância com estrutura molecular mais simples e de menor massa molecular, ou seja, substância presente em esgotos domésticos, que emitem fluorescência em menores comprimentos de onda que as substâncias húmicas (CHEN et al., 2002). Compostos com estruturas mais simples necessitam de maiores energias para sua excitação, e são, portanto, mais facilmente identificados em menores comprimentos de onda.

Os valores médios da intensidade de fluorescência com emissão em 370 nm para cada amostra coletada pode ser visualizada na Figura 40.

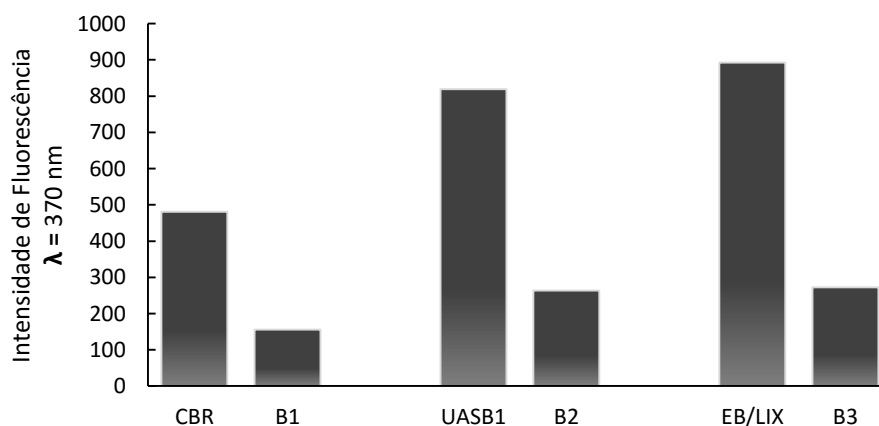


Figura 40 – Média da intensidade de fluorescência em $\lambda = 370$ nm para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX (N=6)

A intensidade de fluorescência em 370 nm diminuiu do CBR para B1; do UASB1 para B2 e de EB/LIX para B3. A diminuição da intensidade de fluorescência pode ser um indicativo da diminuição de material lábil, o que condiz com os resultados de DQO_T , DBO_5 e COT. Entretanto, sabe-se que a intensidade de fluorescência diminui com o aumento do tamanho molecular. Isto permite considerar a ocorrência de subprodutos com maior tamanho molecular

na decomposição da matéria orgânica. Estruturas do tipo quinonas, formadas da decomposição de grupamentos fenólicos, são precursoras dos radicais livres do tipo semiquinonas, que causam fluorescência e que, teoricamente, deve ser intensificada com o estágio mais avançado de humificação (CANELLAS e SANTOS, 2005).

A IF registrada em 370 nm não apresentou correlação com os parâmetros COT, DQO_T e DQO_{Fil}. Não foi encontrada diferença significativa na IF entre B1, B2 e B3 ($p=0,59$).

Além da banda máxima centrada em 370, em todos os espectros foi observada uma banda larga de 380 até 580 nm, com máximos em 448 nm (B1); 444 (B2); 448 (B3); 452 nm (CBR); 452 nm (UASB1) e 457 nm (EB/LIX), para as amostras coletadas em 29/01/2015. Esta banda foi observada para as outras 5 amostras coletadas, em todos os pontos, variando apenas os máximos, que também ficaram centrados em 450 nm.

Ao investigar espectros de emissão de fluorescência, esta mesma banda foi observada por alguns autores, tais como: Campos et al., (2000), ao investigar ácidos húmicos extraídos de águas naturais, com intensidade máxima em torno de 430 nm; Tonietto (2010) e Lopardo et al., (2008), ao analisar MOD de águas naturais; Kang et al., (2002), ao investigar ácidos húmicos e fúlvidos extraídos de lixiviado de aterro sanitário e por Santos (2006), ao investigar ácidos húmicos extraídos de solos com aplicação de lodo de esgoto, com máximos em torno de 500 nm.

A fluorescência em comprimentos de onda mais longos como o apresentado na Figura 39, é associada a sistemas insaturados conjugados (hidrocarbonetos aromáticos condensados tipo tetraceno de estrutura linear ou pirileno de estrutura cíclica), e/ou a núcleos aromáticos altamente substituídos por C=O e COOH (SENESI, 1992; SENESI, 1999).

Diferentemente da IF registrada em 370 nm, a IF registrada em 450 nm apresentou pouca variação entre as amostras analisadas (Figura 41).

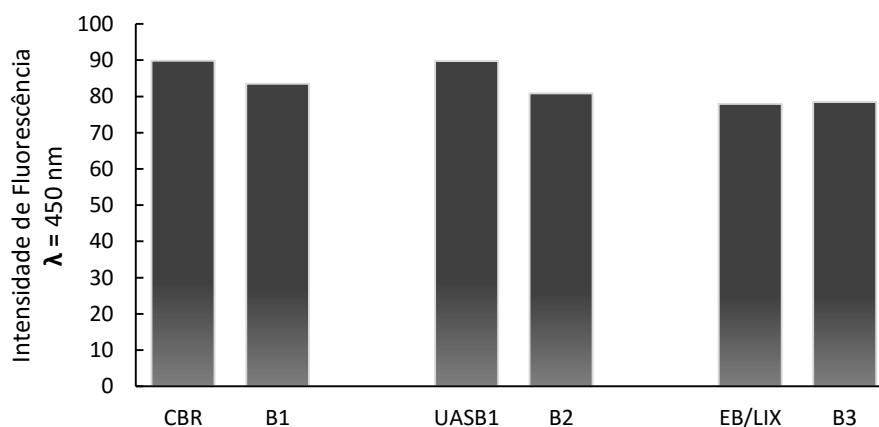


Figura 41 - Média da intensidade de fluorescência em $\lambda=450$ nm para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX (N=6)

Não foi encontrada diferença significativa de IF entre B1, B2 e B3 ($p=0,81$); nem entre CBR, UASB1 e EB/LIX ($p=0,15$), indicando que os compostos que fluoresceram em 450 nm estão presentes em todas as amostras na mesma intensidade. Assim como a IF registrada em 370, a IF registrada em 450 nm não apresentou correlação com os parâmetros COT, DQO_T e DQO_{Fil}. Entretanto, os compostos que fluorescem nesta banda do espectro amostral são relativas a substâncias húmicas.

Para caracterizar a fonte de matéria orgânica, Westerhoff e Anning (2000) consideram a razão das intensidades de fluorescência (FR) de emissão nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm, com excitação de 370 nm, como fonte autóctone para valores de FR superiores a 1,8, e alóctone para valores inferiores a 1,5 (Tabela 19).

Amostra	IF 450	IF 500	FR
B1	83,49 ± 9,83	45,55 ± 5,50	1,88 ± 0,04
B2	80,81 ± 17,46	40,76 ± 8,27	1,98 ± 0,07
B3	78,46 ± 12,43	40,31 ± 5,82	1,95 ± 0,08
CBR	89,90 ± 15,70	46,78 ± 8,03	1,92 ± 0,02
UASB1	89,78 ± 11,27	46,10 ± 5,87	1,95 ± 0,04
EB/LIX	78,00 ± 5,75	39,90 ± 2,24	1,95 ± 0,07

Tabela 19 – Média e desvio-padrão (\pm) da intensidade de fluorescência em 450 nm (IF₄₅₀), 500 nm (IF₅₀₀) e da FR (IF₄₅₀/IF₅₀₀) dos espectros de emissão de fluorescência com λ_{exc} em 370 nm para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX (N=6)

A FR para todas as amostras ficou acima de 1,8, indicando que a fonte de matéria orgânica é autóctone, ou seja, representativa de matéria orgânica com estruturas carbônicas mais simples, como cadeias alifáticas, e de pouca presença de substâncias húmicas. A matéria orgânica de origem alóctone representa material essencialmente aromático, proveniente de substâncias húmicas.

Outra proposta de Westerhoff e Anning (2000) para caracterizar COD em termos de compostos aromáticos, é de empregar o comprimento de onda que apresenta o máximo de intensidade emitida (PW), onde, caso essa intensidade seja em comprimentos de onda menores que 450 nm, predomina COD de fonte autóctone; se for maior que 450, predomina COD de fonte alóctone. Levando em consideração que alguns compostos fluoiesem em 370 e outros em 450, foi excluída a banda com intensidade máxima em 370, e avaliada somente a intensidade máxima da banda centrada em 450 nm (Tabela 20).

Data	B1	B2	B3	CBR	UASB1	EB/LIX
04/12/2014	446	447	444	442	446	452
11/12/2014	446	444	444	448	450	445
08/01/2015	446	449	446	450	446	451
15/01/2015	442	445	448	445	450	444
22/01/2015	447	449	441	445	448	447
29/01/2015	448	444	448	452	452	457
Média	446	446	445	447	449	449
DP	±2,04	±2,34	±2,71	±3,69	±2,42	±4,93

Tabela 20 – Médias e DP (desvio-padrão) dos comprimentos de onda (nm) de máxima intensidade emitida (PW), dos espectros de emissão de fluorescência com λ_{exc} em 370 nm, para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX

Observou-se que o perfil da banda predominante na região inferior a 450 nm indicou pouca influencia de matéria orgânica alóctone (substâncias húmicas). O valor encontrado para EB/LIX no dia 29/01/2015 pode ser atribuído à alta concentração de DQO_T nessa data (656,7 mgL⁻¹), entretanto a IF não se correlacionou com este parâmetro, tornando difícil inferir no que pode ter influenciado neste valor. O efluente dos banhados construídos apresentaram os menores valores, um indicativo de uma menor concentração de substâncias húmicas presentes no COD.

Espectros de Varredura Sincronizada

Os espectros sincronizados são obtidos pela varredura simultânea de uma faixa espectral de comprimentos de onda de excitação e de emissão, apresentando um intervalo ($\Delta\lambda$) constante entre eles. Esta técnica tem sido utilizada para estudar misturas de fluoróforos e, em alguns casos, espectros bem resolvidos puderam ser obtidos a partir de misturas para as quais, por espectrofluorimetria convencional, obtinham-se espectros com bandas sobrepostas. Teoricamente, os espectros sincronizados de substâncias húmicas devem apresentar melhor resolução do que os obtidos pelo modo convencional, e pode-se obter mais informações no modo sincronizado do que no tradicional (CANELLAS e SANTOS, 2005).

Os espectros de fluorescência sincronizada (Figura 41) foram obtidos através da varredura simultânea de 250 a 600 nm, utilizando um intervalo de 18 nm entre os comprimentos de onda de excitação e emissão. Os espectros de emissão sincronizada para as outras datas foram semelhantes aos da Figura 42.

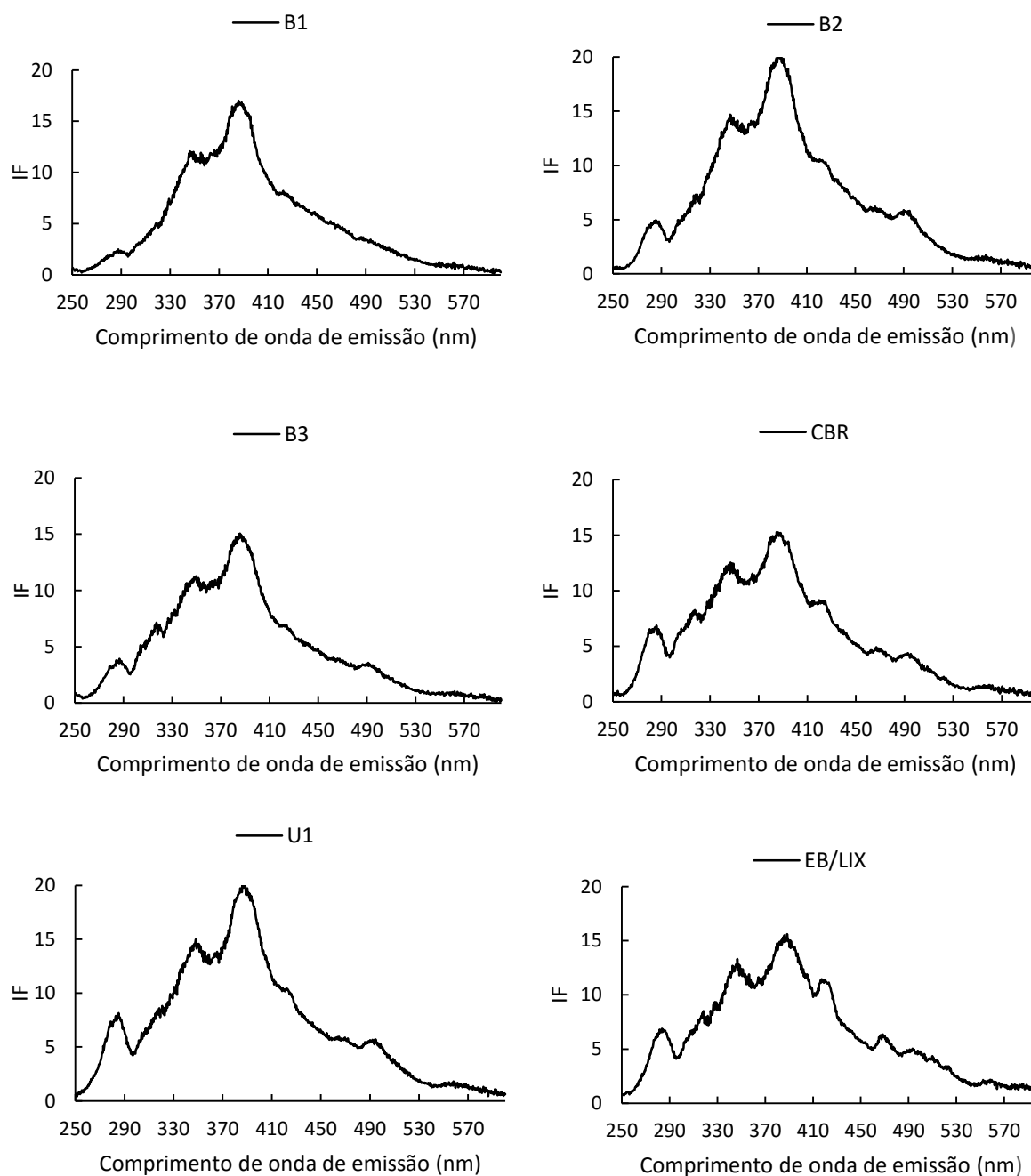


Figura 42 – Espectros de fluorescência de emissão sincronizada para as amostras B1, B2, B3, CBR, UASB1 e EB/LIX coletadas no dia 29/01/2015
IF = Intensidade de fluorescência (u.a.)

Os espectros sincronizados foram separados em bandas (Figura 43) conforme Senesi (1990); Ferrari e Mingazzini (1995); Ma, Allen e Yin, (2001); Peuravouri et al., (2002); Chen et al., (2002) e Chen et al., (2003). A primeira banda (A) corresponde a região espectral de 270 a 310 nm, sendo considerada como proveniente de carbono orgânico lábil, semelhante a proteínas ou proveniente de compostos monoaromáticos. A banda entre 310 a 370 (B), está relacionada a dois anéis aromáticos; de 370 a 400 (C) ao ácido fúlvico e de 470 nm (D) ou mais, ao ácido húmico (FERRARI e MINGAZZINI, 1995; PEURAVOURI et al., 2002).

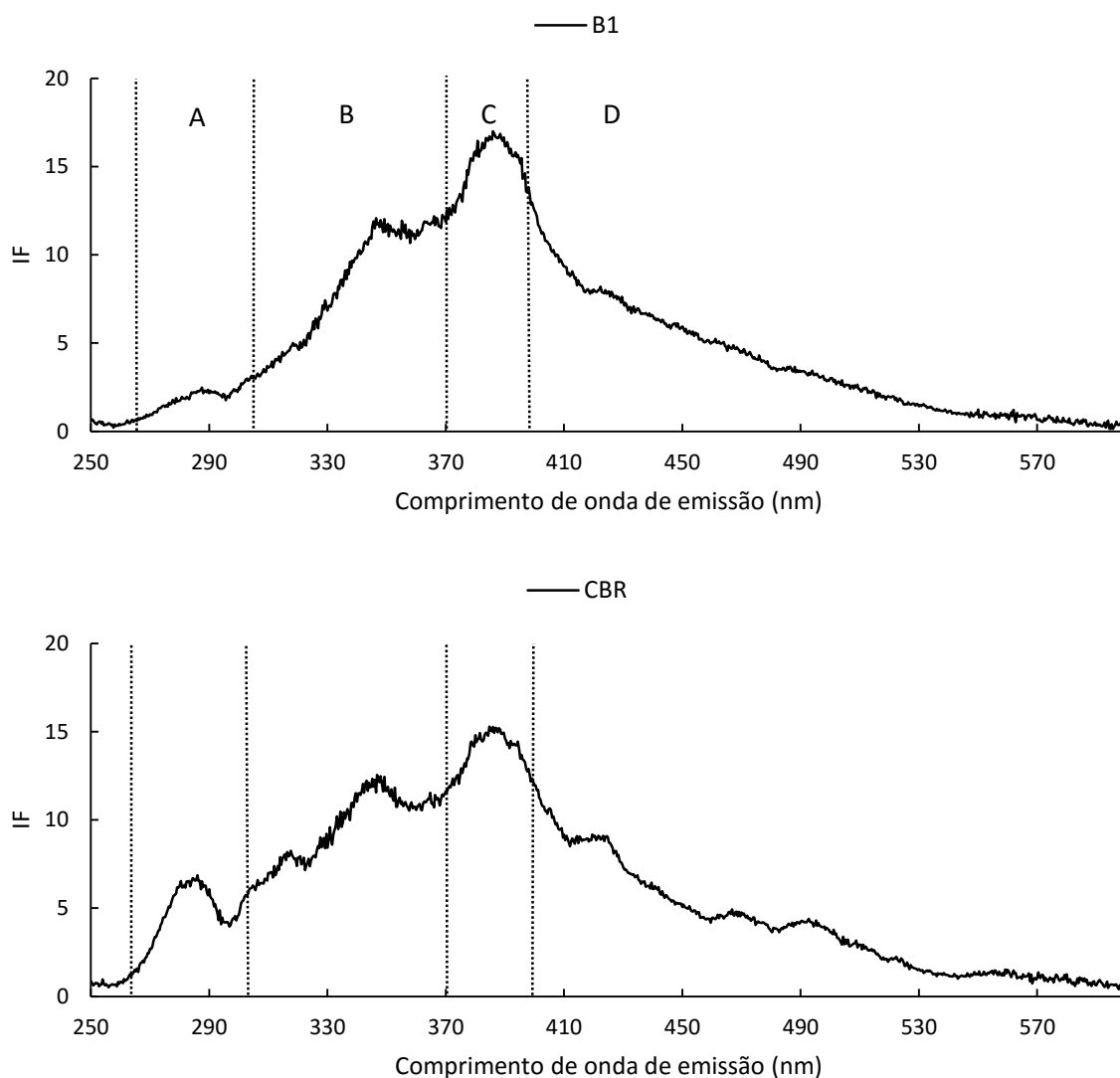


Figura 43 – Regiões espectrais A, B, C e D nos espectros sincronizados de B1 e CBR
IF = intensidade de fluorescência (u.a.)

Nos espectros sincronizados para B1, foi possível observar 3 bandas principais em todas as amostras, que são as regiões A, B e C. A região “A” é proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. Ahmad e Reynolds (1995) e Ma, Allen e Yin (2001), consideram que bandas nessa região são características de esgotos domésticos. A região “B” está relacionada a dois anéis aromáticos, do tipo triptofano. A região “C” está relacionada com ácidos fúlvicos. Não foi observado o aparecimento de uma banda na região “D”, referente à ácidos húmicos para as amostras B1. Ao contrário do B1, nas amostras de B2 e B3, que tiveram comportamento semelhante nas outras regiões, houve o aparecimento de uma banda na região >470 nm, relacionadas ao ácido húmico, que é o componente mais complexo das SH’s, de maior peso molecular e com maior número de anéis aromáticos em relação aos AF’s.

A banda mais acentuada foi na região “C”, atribuída por diversos autores como correspondente ao ácido fúlvico. Em Ma, Allen e Yin (2001), a fração de ácido fúlvico extraído de efluente de ETE compôs aproximadamente 45% do COD, com pouca contribuição de ácido húmico.

Em todas as amostras, observou-se que existe uma grande similaridade entre os espectros na região A, B e C. Todas as amostras tiveram pelo menos duas bandas principais, uma centrada em 350 nm e outra em 390 nm. As intensidades de fluorescência foram muito semelhantes nestas regiões.

No entanto, para as amostras CBR, UASB1 e EB/LIX, apareceram espectros nitidamente mais complexos, com o aparecimento de mais bandas nas mesmas regiões. Com base na interpretação dos resultados obtidos pode-se concluir que houve diferença com relação ao aspecto qualitativo da MOD ao longo dos tratamentos efetuados pelos banhados, pelo fato da obtenção de espectros mais simples nas amostras do efluente do que no afluente.

Nos sistemas de banhados construídos, as rotas principais para remoção de carbono orgânico incluem volatilização, oxidação fotoquímica, sedimentação, sorção e biodegradação. Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos presentes nas substâncias húmicas podem ser removidos pelos sistemas de banhados construídos, entretanto pouco se sabe sobre sua habilidade em remover os hidrocarbonetos mais estáveis, como bifenilos policlorados e pesticidas como DDT e dieldrin (ITRC, 2003).

De acordo com Kadlec e Knight (1996), as rotas prioritárias para remoção de hidrocarbonetos pelos banhados são volatilização, oxidação fotoquímica, sedimentação, sorção e biodegradação. Volatilização seria o mecanismo principal para degradação de hidrocarbonetos alifáticos, enquanto compostos aromáticos, que tendem a ser mais solúveis, seriam removidos por outros processos.

5.4 ENSAIOS RESPIROMÉTRICOS

Para avaliar a biodegradabilidade da mistura de esgoto sanitário + lixiviado de aterros de resíduos sólidos, foram realizados ensaios respirométricos do afluente e efluente ao tratamento por banhados construídos. Estes tiveram a finalidade de determinar a DQO lentamente biodegradável, conforme metodologia da integração dos respirogramas resultantes dos ensaios. Neste trabalho, não foi possível observar nos respirogramas obtidos, as regiões distintas descritas no método proposto (Figura 44).

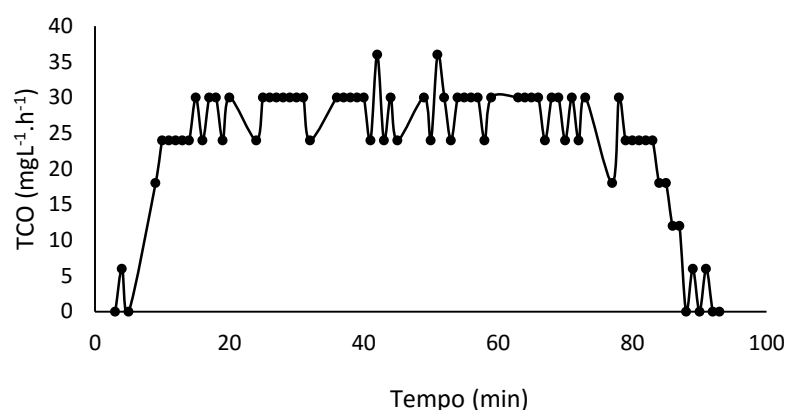


Figura 44 – Respirograma obtido para ensaio com efluente UASB1 (22/01/2015)

A taxa de consumo de oxigênio (TCO), expressa em $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, foi calculada pelo software excel, após inseridos o tempo e o valor de OD registrados manualmente nos ensaios. Esta taxa é calculada através da diferença entre a concentração de oxigênio dissolvido máxima ($\text{OD}_{\text{máx}}$), e a concentração de oxigênio dissolvido mínima (OD_{min}), previamente estabelecidas, dividido pelo tempo decorrido entre o registro das concentrações máxima e mínima de OD (Δt).

Os respirogramas observados nos ensaios foram semelhantes ao da Figura 43, onde observou-se um aumento da TCO após a adição do substrato a ser analisado, seguido pelo estabelecimento de uma TCO constante ao longo do tempo, e, finalmente, uma queda da TCO ao estágio inicial, ou seja, TCO endógena (que havia sido registrada inicialmente). A queda “brusca” na TCO, de um estágio onde mantinha-se constante, a um estágio registrado inicialmente sem a adição do substrato (TCO endógena), impossibilitou a aplicação do método proposto para determinar a DQO lentamente biodegradável, pois não foi possível diferenciar regiões distintas entre alta TCO e lenta TCO, sendo apenas observadas TCO endógena e TCO exógena, sem distinção entre rápida ou lenta.

O mesmo ocorreu para ensaios com EB/LIX e CBR. Já para as amostras B1, B2 e B3, sequer pode ser registrada TCO exógena, pois a TCO se manteve constante mesmo após a adição de substrato.

Diante disso, optou-se por realizar ensaios mais longos e aumentar a relação F/M, a fim de avaliar o comportamento da TCO por um período maior de tempo, e também monitorar a TCO endógena por um tempo maior. No entanto, apesar das modificações, os resultados foram os mesmos.

A fim de apresentar esses resultados, optou-se por mostrá-los na Tabela 21.

	Data da amostra*	DQO (mgL ⁻¹)	SSV (mgL ⁻¹)	F/M**	TCO _{Máx} ***	TCO _{End} ***
EB/LIX	30/10/2014	301	3400	0,0049	74	24
	06/11/2014	331	3520	0,0078	48	12
	13/11/2014	316	2920	0,0181	24	6
	20/11/2014	364	4720	0,0096	54	6
UASB1	16/10/2014	50	3840	0,0010	60	12
	13/11/2014	136	2920	0,0058	42	6
	20/11/2014	125	4720	0,0038	48	6
	22/01/2015	539	3320	0,0541	36	6
	29/01/2015	264	4680	0,0254	54	6
CBR	23/10/2014	159	3660	0,0048	72	24
	06/11/2014	226	3520	0,0107	48	12
	13/11/2014	101	2920	0,0043	30	6
	27/11/2014	185	3580	0,0119	24	3
	22/01/2015	615	3320	0,0445	6	6
B1	30/10/2014	141	3400	0,0103	24	24
	15/01/2015	26	3740	0,0035	24	24
B2	30/10/2014	143	3400	0,0079	24	24
	15/01/2015	30	3740	0,0020	24	24
B3	23/10/2014	68	3660	0,0021	24	24
	30/10/2014	128	3660	0,0039	24	24
	15/01/2015	30	3740	0,0040	24	24
Lixiviado Bruto	08/01/2015	1992	3060	0,0274	48	12
Esgoto Bruto	04/12/2014	315	3260	0,0242	24	6

*Ensaio realizado no dia seguinte

** (KgDQO.KgSSVTA⁻¹.dia⁻¹)

*** (mgL⁻¹.h⁻¹)

Tabela 21 – Resumos das relações F/M, TCO_{Máx} e TCO_{End} dos ensaios respirométricos realizados

O início dos ensaios ocorreu no mês de outubro. Inicialmente pretendia-se realizar os ensaios com todas as amostras em cada campanha de coleta, mas a preparação e o tempo dos ensaios não possibilitou a execução em todas as amostras.

A partir dos resultados, ficou difícil fazer qualquer afirmação sobre a relação F/M ideal, porém as taxas mais altas de consumo de substrato foram encontradas para um F/M ~ 0,005. Valores superiores de F/M não resultaram em aumento de TCO.

6 ANÁLISE FINAL DOS RESULTADOS

A concentração de matéria orgânica expressa em DBO_5 , DQO_T , DQO_{FII} e COT no efluente dos banhados construídos ficou abaixo do preconizado pela legislação brasileira em todas as amostras. Portanto, pode-se afirmar que este sistema possui boa capacidade de remover estas frações, entretanto não permitiu comprovar a remoção de poluentes específicos de lenta degradação contidos em lixiviados de aterros sanitários.

Os sistemas B1, B2 e B3 receberam afluente com diferente nível de pré-tratamento com o objetivo de avaliar a influência de processos biológicos convencionais (UASB e CBR) no desempenho dos mesmos.

A concentração de DQO_T , DQO_{FII} e COT efluente do sistema de banhados não diferiu significativamente entre si, podendo inferir que a adoção de pré-tratamento foi dispensável para o período analisado. A concentração efluente de DBO_5 no sistema B3 diferiu significativamente dos demais, porém seu efluente final também ficou abaixo do preconizado pela legislação em todas as amostras e a eficiência dos 3 sistemas para remover este parâmetro foi similar.

Os resultados de remoção de matéria orgânica (DBO , DQO , COT) avaliada nestes sistemas indicaram que os sistemas de banhados B1 e B2 estariam operando em segurança se recebessem efluente sem prévio tratamento, assim como no B3, o que permite inferir que é possível adicionar uma porcentagem maior de lixiviado ao esgoto sanitário. A porcentagem de 10% de lixiviado estabilizado adicionada aos sistemas, considerada um valor alto por alguns pesquisadores, permitiu o atendimento aos parâmetros de emissão preconizados pela legislação Brasileira, em termos de DBO_5 , DQO_T e COT.

Os espectros de absorvância UV-VIS foram semelhantes ao longo do monitoramento. Foi observado um ombro de absorção em 280 nm. De acordo com Ghosh e Schnitzer (1979), esse ombro de absorção pode ser indicativo de estruturas do tipo quinonas, intermediárias no processo de formação de substâncias húmicas.

Neste caso, para investigar características mais específicas, foram empregados coeficientes de absorvância comumente utilizados para analisar ácidos húmicos e fúlvicos.

O valor da relação E_{254}/E_{436} permitiu inferir que as amostras CBR, UASB1 e EB/LIX, apresentam substâncias húmicas em solução. Para B1, B2 e B3, a média indicou que estas amostras são menos condensadas ou menos humificadas. Situação similar também foi obtida pelo emprego da relação E_{465}/E_{665} , que também sugeriu que B1, B2 e B3 são amostras menos condensadas. Estas duas relações são indicadas como sendo inversamente proporcional ao peso molecular e proporcional à acidez da molécula (KANG et al., 2002). O B1 apresentou o maior

valor nas duas relações, mas como não houve correlação com os outros parâmetros avaliados, DBO₅, DQO_T, DQO_{Fil}, COT e cor, não é possível inferir o que influenciou neste valor.

Os coeficientes E_{254}/E_{436} e E_{465}/E_{665} foram também correlacionados entre si. O coeficiente de regressão linear permitiu inferir que são relações similares em U1 ($r^2=0,9158$); CBR ($r^2=0,7617$); B3 ($r^2=0,9136$) e B2 ($r^2=0,7518$), não ocorrendo o mesmo para B1 ($r^2=0,1171$) e EB/LIX ($r^2=0,1435$). Novamente, a falta de correlação com outros parâmetros avaliados tornou difícil inferir o que influenciou nestes valores. A relação E_{254}/E_{436} leva em consideração a absorvância em 254 nm, e esta também não teve correlação com os outros parâmetros avaliados.

Os valores de A_{285}/COD inferiores a 10 indicam a presença de carbono alifático, ou seja, de matéria orgânica lábil. Valores próximos a 20 são considerados como COD essencialmente formado por ácidos fúlvicos. Todas as amostras tiveram valores abaixo de 10, entretanto, pela relação DBO₅/DQO_T, o efluente dos banhados não apresenta matéria orgânica lábil, podendo inferir, neste caso, apenas que estas amostras não são marcadas pela presença de ácidos fúlvicos em solução.

Valores mais baixos de SUVA_{254} podem ser um indicativo da presença de carbono orgânico dissolvido de baixa absorção na região do UV, típicos de efluentes domésticos, diminuindo assim tanto a razão SUVA_{254} , quanto A_{285}/COD .

De acordo com estudo de Ma, Allen e Yin (2001), os efluentes domésticos são compostos formados principalmente de substâncias com grupos funcionais alifáticos, com baixa concentração de substâncias húmicas dissolvidas. Os valores de SUVA_{254} tendem a aumentar devido aos processos biológicos envolvidos nos processos de tratamento de efluentes, aumentando de valores próximos de $1,2 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ em amostras de efluentes sem tratamento, para valores próximos de $1,8 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ em amostras de efluentes tratados. Segundo estes autores, a atividade biológica tende a remover a fração não sensível à emissão de UV, ou seja, a mais lábil, que não absorve na região do UV-VIS, diminuindo o COD e mantendo a absorvância. De acordo com os valores de SUVA_{254} e A_{285}/COD , as amostras analisadas não são marcadas pela presença ácidos fúlvicos. É importante mencionar que tanto os valores de SUVA_{254} quanto os valores de A_{285}/COD tiveram apenas um N amostral, decorrentes de dificuldades para a realização do COD.

Em contradição ao que preconiza o coeficiente de absorvidade E_{254}/E_{436} , em que os valores permitiram inferir que as amostras CBR, UASB1 e EB/LIX apresentam substâncias húmicas em solução, a falta de correlação entre COT e UV_{254} , permite inferir também que a matéria orgânica não é proveniente de substâncias húmicas, pois a absorvância em 254 nm aumenta com o aumento da concentração de SH's dissolvidas, indicando assim que o material

dissolvido pode ser proveniente apenas de esgoto. Estes resultados evidenciaram também que o parâmetro mais representativo de SH's pode ser COD e não COT.

Os valores de DBO_5 , DQO_T , DQO_{Fil} , COT e cor, apontam para uma forte influência de efluentes domésticos nestas análises, o que pode ter interferido nas análises das razões de absorvidade.

Através das análises de fluorescência no modo de emissão, foi possível observar a ocorrência de duas bandas, uma em 370 nm, e outra em torno de 450 nm. A banda na região de 370 nm é relativa à matéria orgânica lábil, condizente com a presença de esgoto doméstico. A intensidade de fluorescência em 370 nm diminuiu ao passar pelo tratamento, provavelmente pela diminuição da matéria orgânica de fácil degradação no sistema.

A banda centrada em 450 nm é típica de substâncias húmicas. Para caracterizar essa banda foram utilizados dois coeficientes comumente utilizados por alguns pesquisadores para avaliar a origem (alóctone ou autóctone) da MOD em águas naturais. A utilização desses coeficientes para esgoto doméstico é válida, uma vez que MOD de origem autóctone é relativa à produção primária e à presença de interferência antrópica pelo despejo de esgotos domésticos, que possuem MOD de estruturas mais simples do que a MOD alóctone, relativa à contribuição de MOD proveniente de solos, geralmente através do escoamento superficial decorrente de chuvas. A MOD de fonte alóctone é tida como essencialmente aromática, relativa à substâncias húmicas.

Tanto a FR quanto o PW sugeriram contribuição autóctone, ou seja, MOD de estruturas mais simples.

A intensidade máxima de fluorescência ocorreu em 370 nm e isto permite inferir a predominância de esgoto de matéria orgânica lábil e pouca presença de matéria orgânica recalcitrante. Entretanto, a presença de fluorescência na banda centrada em 450 nm indica a presença de matéria orgânica mais estruturada, que pode apresentar alguma dificuldade na degradação.

Nos espectros sincronizados foi possível observar 3 bandas principais em todas as amostras, proveniente de carbono orgânico lábil (esgoto doméstico), triptofano (aminoácido aromático) e ácido fúlvico. À exceção do B1, nas outras amostras foi também observado o aparecimento de uma banda referente à ácido húmico, porém a banda mais pronunciada foi a referente à ácido fúlvico.

O B1 apresentou espectros sincronizados mais simples, permitindo inferir que o pré-tratamento pode ter influenciado. Todas as amostras de afluente aos banhados apresentaram regiões semelhantes nos espectros sincronizados relativas à ácidos húmicos e fúlvicos, ficando difícil deduzir o que contribuiu para as amostras de B1 apresentarem espectros mais simples.

Tanto na absorvância quanto na fluorescência, a matéria orgânica lábil, proveniente do esgoto doméstico, influenciou nos espectros, à exceção dos espectros sincronizados que, além de apontarem para MOD de estrutura mais simples, também apontaram para a presença de ácidos fúlvicos e húmicos.

Não foi possível estimar a DQO lentamente biodegradável nos ensaios de respirometria, e estes foram inconclusivos quanto à relação F/M ideal.

7 CONCLUSÕES

O monitoramento do sistema de banhados construídos, tratando a combinação de esgoto sanitário e lixiviado de resíduos sólidos urbanos, aplicando a relação volumétrica de 10% de lixiviado estabilizado e 90% de esgoto sanitário, permitiu a elaboração das seguintes conclusões à respeito da remoção da matéria orgânica:

O sistemas de banhados construídos B1, B2 e B3 apresentaram eficiência média de remoção de DBO_5 superiores à 90%, operados com taxa de aplicação superficial de $400 \text{ L.m}^2.\text{dia}^{-1}$, não sendo observada influência significativa dos sistemas de pré-tratamento aplicados no afluente a cada um dos mesmos, no período de estudo.

A eficiência de remoção de DQO_T atingiu valores de 66,9, 70,9 e 80,6%, para B1, B2 e B3, respectivamente. A análise estatística demonstrou que houve diferença significativa entre o B1 e o B3, porém todos os valores de DQO ficaram abaixo do permitido pela legislação Brasileira e as concentrações dos efluentes não diferiram significativamente.

A eficiência de remoção de DQO_F foi de 61,9, 69,0 e 62,8% para B1, B2 e B3, respectivamente, sem diferença significativa entre eles.

A eficiência de remoção de COT foi de 60,6, 72,7 e 72% para B1, B2 e B3, respectivamente. A análise de variância demonstrou que houve diferença significativa do B1 em relação aos demais, entretanto, as concentrações (mgL^{-1}) de COT não diferiram significativamente.

A utilização de pré-tratamento por processo anaeróbio (UASB) e processo anaeróbio seguido de aeróbio (UASB + CBR) para a remoção de DBO_5 , DQO_T , DQO_{Fil} e COT não apresentou influencia significativa no desempenho dos banhados construídos no período analisado neste trabalho.

A análise dos espectros de absorvância ressaltaram a presença de matéria orgânica dissolvida proveniente de esgoto doméstico, com pouca influencia de substâncias húmicas. A absorvância em 254 nm não se correlacionou com os parâmetros COT e cor verdadeira.

Nos espectros de emissão de fluorescência, a intensidade máxima de fluorescência ocorreu em região relativa a MOD proveniente de esgoto doméstico. O aparecimento da banda centrada em 450 nm é relativo à substâncias húmicas, visto que MOD lábil não fluoresce nesta região. Entretanto, a análise desta banda demonstrou que a MOD é provavelmente devida à presença de substâncias húmicas mais simples, como ácidos fúlvicos.

Através dos espectros de fluorescência sincronizada, foi possível inferir a existência de substâncias húmicas em solução, principalmente ácidos fúlvicos. A intensidade de fluorescência foi a mesma para o efluente e afluente, indicando que a substância em questão não foi removida no processo de tratamento.

Entretanto o B1 apresentou espectros sincronizados mais simples que o B2 e o B3, sem o aparecimento da banda relativa a ácidos húmicos. Portanto, pode-se inferir que o pré-tratamento (UASB + CBR) contribuiu positivamente para o caso do tratamento consorciado de lixiviado com esgoto sanitário.

8 RECOMENDAÇÕES

Avaliar o sistema de banhados construídos por longo período de tempo para determinar a remoção de matéria orgânica, com diferentes relações de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico.

Implantar pontos intermediários de monitoramento, para avaliação individual do desempenho de cada leito do sistema.

Implantar unidades de controle (branco) para identificação do efeito proporcionado pelas macrófitas na remoção de matéria orgânica.

Realizar a análise de matéria orgânica recalcitrante das diferentes frações que compõe as substâncias húmicas presentes no lixiviado, através de métodos de extração e fracionamento prescritos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas.

Realizar a análise de fluorescência de matrizes de emissão e excitação (MEE).

Utilizar o método de adição para realizar análises de absorvância e fluorescência, a fim de verificar a influência de determinado composto nos espectros.

Realizar ensaios de fracionamento e biodegradabilidade da matéria orgânica mencionados no capítulo 3 item 3.3.1 deste trabalho.

Realizar a determinação da DQO lentamente biodegradável mediante a aplicação de modelos matemáticos tais como ASM1.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, S.R.; REYNOLDS, D.M. (1995). **Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents.** *Water Science and Technology*, 29 (6), p.1599-1602.

ALBUQUERQUE, E.M. (2012). **Avaliação do tratamento combinado do lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em sistema de lodos ativados.** 276p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

ANDREOTTOLA, G.; OLIVEIRA, E.L.; FOLADORI, A.; DALLAGO, L.; PETERLINI, R.; CADONNA, M. (2005). **Método respirométrico para monitoramento de processos biológicos.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 10(1), p.14-23.

AMANO, K.; KAGEYAMA, K.; WATANABE, S.; TAKEMOTO, T. (2002). **Calibration of model constants in a biological reaction model for sewage treatment plants.** *Water Research*, 36(4), p.1025-1033.

AMARAL, M.C.S. (2007). **Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos.** 270f. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

AMATO, C.G.; SPONCHIADO, M.; SCHWARZBOLD, A. (2007). **Estrutura de uma comunidade de macrófitas aquáticas em um açude de contenção (São Jerônimo, RS).** *Revista Brasileira de Biociências*, Porto Alegre, 5(1), p.828-830.

ANDRADE, S.M.A. (2002). **Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação-floculação dos líquidos percolados gerados no aterro sanitário de Uberlândia – MG.** 182f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

APHA; AWWA; WPCF. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21th ed. Washington D.C.: American Public Health Association, 1153 p.

ARAÚJO, A.B.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; ROMÃO, L.P.C. (2002). **Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares.** *Química Nova*, 25(6B), p.1103-1107.

ARRUDA, A., C., S.; TEIXEIRA, A.E.; MANDELLI, S.M.C.; PESSIN, N.; SILVA, A.R. (1995). **Estudo do comportamento de parâmetros físico-químicos relacionados ao processo de estabilização de resíduos sólidos urbanos no Sistema de Remediação de São Giacomo – Caxias do Sul – RS.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 18. Salvador. Anais, Salvador: ABES. 10p.

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. (2000). **Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon.** *Applied Geochemistry*, 15, p.97-116.

AZEVEDO, C.R.; TEIXEIRA, M.C.; SANTOS, A.M.; LEANDRINI, J.A.; PAGIORO, T.A. (2008). **Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida na planície de inundação do alto rio Paraná**. Oecol. Bras., 12 (1), p.66-77.

BAKER, A.; GENTY, D. (1999). **Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters**. *Journal of Hydrology*. 217, 19-34.

BAKER, A.; CURRY, B. (2004). **Fluorescence of leachates from three contrasting landfills**. *Water Research*, 38, p.2605-2613.

BARKER, J.R.; MILKE, M.W.; MIHELIC, J.R. (1999). **Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals**. *Water Research*, 33(2), p. 327-334.

BARKER, J.D.; MANNUCCHI, G.A.; SALVI, S.M.L.; STUCKEY, D.C. (1999). **Characterization of soluble residual chemical oxygen demand (COD) in anaerobic wastewater treatment effluents**. *Water Research*, 34 (14), p.3487-3494.

BARRIQUELLO, M.F. (2005). **Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectados por espectroscopia**. 120p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

BARROS, M.J.G.de. (2013). **Utilização de wetlands no tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

BASTIAN, R.K.; HAMMER, D.A. (1993). **The use of constructed wetlands for wastewater treatment and recycling**. In: MOSCHIRI, A. (Ed). *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Boca Raton: Lewis Publishers, 5, p. 59-68.

BIDONE, R.F. (2007). **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por um sistema composto por filtros anaeróbios seguidos de banhados construídos: Estudo de caso – Central de Resíduos do Recreio, em Minas do Leão/RS**. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BRIX, H. (1997). **Do macrophytes play a role in constructed treatment wetland?** *Water Science and Technology*, 35(5), p 11 – 17.

BROOKMAN, S. K. E. (1997). **Estimation of biochemical oxygen demand in slurry and effluents using ultraviolet spectrophotometry**. *Water Research*, 31(2), p.372—374.

BRUM, M.C. (2005). **Remoção de ácido húmico da água por precipitação e flotação com a utilização de surfatantes catiônicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 75p.

BUBBA, M.D.; CHECCHINI, L.; LEPRI, L.; DUCCESCHI, L.; GIFFINI, O.; TABANI, F. (1998). **Use of subsurface horizontal wetlands as tertiary treatment systems**. *Proceedings 6° International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. United Kingdom, p.688-696.

- CALACE, N.; CAPOLEI, M.; LUCCHESI, M.; PETRONIO, B.M. (1998). **The structural composition of humic compounds as indicator of organic carbon sources**. *Talanta*, (49), p. 277-284.
- CANELLAS, P.L.; SANTOS, A.G. (2001). **Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos; Pesquisa**. *Agropecuária brasileira*, Brasília, 36(12), p.1529-1538.
- CANELLAS, P.L.; SANTOS, A.G. (2005). *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Disponível em: <http://www.uenf.br/Uenf/Pages/CCTA/Lsol/>. Acesso em 20/07/2015.
- CAMPOS, J.R. (1999). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. ABES, Rio de Janeiro, 435p.
- CAMPOS, J.R. (2014). **Descarte de lixiviado de aterros sanitários em estações de tratamento de esgoto: uma análise crítica**. *Revista DAE*, 197, set-dez.
- CAMPOS, M.L.A.M; MELLO, L.C.; ZANETTE, D.R.; SIERRA, M.M.S; BENDO, A. (2000). **Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria**. *Química Nova*, 24, (2), p.256-261.
- CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E.J.; PAN, H. & DAI, S. (2002). **Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions**. *Chemosphere*, (48), p.59-68.
- CHERNICHARO, C.A.L. (Coord.). (2001). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. 1ª Edição. Belo Horizonte: [s.n.]. Projeto PROSAB.
- CHIN, Y.-P.; AIKEN, G.; LOUGHLIN, E.O. (1994). **Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances**. *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.1853 – 1858.
- CHUDOBA, P.; CAPDEVILLE, B.; CHUDOBA, J. (1992). **Explanation of biological meaning of the So/Xo ratio in batch cultivation**. *Water Science & Technology*, 26(3-4), p.743-751.
- COBLE, P. G. (1996). **Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy**. *Marine Chemistry*, 51(4), p.325-346.
- COBLE, P. G.; DEL CASTILLO, C. E.; AVRIL, B. (1998). **Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon**. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45 (10-11), p. 2195-2223.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. 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. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, ano 142, n. 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

CONSTANTINO, L.T. (2008). **Ruptura e crescimento de flocos em água com substâncias húmicas aquáticas coagulada com sulfato de alumínio e cloreto férrico**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 166p.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; SMEJKALOVA, D.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. (2007). **Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid**. Chemosphere, 69, p.1032-1039.

COURA DIAS, M.; CATUNDA, P.F.C.; VAN HAANDEL, A.C. (1983). **O sistema de lodo ativado parte I: O estado estacionário**. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Camburiu.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, O. (2004). **Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater**. Environ. Eng; Sci., 21(3), p.303-312.

DAVIES, P.S. (2005). **The biological basis of wastewater treatment**. Glasgow, UK: Strathkelvin Instrument Ltd.

del BORGUI, A.; BINAGHI, L.; CONVERTI, A.; del BORGUI, M. (2003). **Combined treatment of landfill from sanitary landfill and municipal wastewater by activated sludge**. Chemical Biochemical Engineering Q., 17(4), p.227-283.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2005). **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ed. v.1. São Carlos: RIMA.

DOBSS, R.A.; WISE, R.H.; DEAN, R.B. (1972). **The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total carbon content of water and wastewater**. Water Research, 6, p.1173-1180.

DOLD, P.L.; EKAMA, G.A.; MARAIS, G.V.R. (1980). **A General model for the activated sludge process**. Prog. Wat. Tech, 12, p.47-77.

DORNELAS, F. L. (2008). **Avaliação do desempenho de wetlands horizontais subsuperficiais como pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais. 115p.

EKAMA, G.A., DOLD, P.L., MARAIS, G.V.R. (1986). **Procedures for determining influent COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge systems**. Water Science Technology, 18, p.91-114.

ESTEVES, F. A. (1998). **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência. 602p.

FALL, C., FLORES, N.A.; ESPINOZA, M.A.; VAZQUEZ1, G.; LOAIZA-NÁVIA, J.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HOOIJMANS, C.M. (2011). **Divergence between respirometry and physicochemical methods in the fractionation of the chemical oxygen demand in municipal wastewater**. Water Environmental Research, 83(2), p.162-172.

FERNANDES, J. G. S. (1999). **Utilização da Respirometria no Controle Operacional de Sistemas Aeróbios de Tratamento de Águas Residuárias**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

FERRARI, G.; MINGAZZINI, M. (1995). **Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter of algalorigin in marine coastal waters.** Marine Ecology Progress Series, 125, p.305–315.

FERREIRA, M. A. S. (2006). **Aplicação de modelos de avaliação qualitativa e quantitativa dos percolados gerados em um aterro sanitário.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 212p.

FIELD, J.; SIERRA, R.; LETTING, G. (1998). **Ensayos anaerobios.** In: Seminário de Depuración de Aguas Residuales, Spain, Vallaloid.

FLECK, E. (2003). **Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 176p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

FONG, S.S.; MUERTEDZA, M. (2007). **Chemical characterization of humic substances occurring in the peats or Sarawak, Malasya.** Organic Geochemistry, 38 (6), p.967-976.

FORESTI, E.; ZAIAT, M.; VALLERO, M. (2006). **Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges.** Reviews in Environmental Science and BioTechnology, 5, p.3-19.

FUENTES, M.; GONZALEZ-GAITANO, G. e GARCIA-MINA, J.M. (2006). **The usefulness of UV-visible and fluorescence epectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts.** Organic Gechemistry, 37, p.1949-1959.

SIERRA, M.M.S.; GIOVANELA, M.; DONARD, O.F.X.; BELIN, C. (1995). **A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas.** Química Nova, 19, (3), p.294-301.

GHOSH, K.; SCHNITZER, M. (1979). **UV and visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances.** Journal Soil Science, 30, p.735-745.

HENZE, M.; GRADY, C. P. L.; GUJER, W.; MARAIS, G. V. R.; MATSUO, T. (1987). **Activated sludge model No. 1.** IAWPRC Scientific and Technical Report 3. Londres: IAWPRC.

HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M. C.; MARAIS, G. V. R. (1995). **Activated sludge model No. 2.** IAWQ Scientific and Technical Report No. 3, Londres: IAWQ.

HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M. C.; MARAIS, G. V. R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (1999). **Activated sludge model No. 2d.,** Water Sci. Tech., 39(1), p.165-182.

HENZE, M., GUJER, W., MINO, T., VAN LOOSDRECHT, M. (2000). **Activated sludge model No. 3. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3.** In: Henze M.;

Gujer, W.; Mino, T.; Van Loosdrecht, M., (Eds.). IWA Scientific and Technical Report No. 9. London: IWA.

HOCAOGLU, S.M.; INSEL, G.; COKGOR, E.U.; BABAN, A.; ORHON, D. (2010). **COD fractionation and biodegradation kinetics of segregated domestic wastewater: black and grey water fractions**. Chem. Technol. Biotechnol., 85, p.1241-1249.

HORN, T. B. (2011). **Integração de sistemas *wetlands* construídos + fotoozonização catalítica no tratamento de efluentes de campus universitário**. (Dissertação de Mestrado). Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. 157p.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. (2007). **Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review**. River Research and Applications, 23(6), p.631-649.

ITRC (2003). The Interstate Technology & Regulatory Council. **Technical and regulatory guidance document for constructed wetlands**. Disponível em: <http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/WTLND-1.pdf>. Acesso em 01/05/2015.

JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. (2009). **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 940p.

KADLEC, R. H. (1998). **Constructed Wetlands for Treating Landfill Leachate**. In: MULAMOOTTIL, G.; MC BEAN, E. A.; ROVERS, F. (Org.). **Constructed wetlands for the treatment of landfill leachates**. Boca Raton: Lewis Publisher, p.17-32.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L.; VYMAZAL, J.; BRIZ, H.; COOPER, P.; HABERI, R. (2000). **Constructed Wetlands for pollution control: process, performance, design and operation**. Scientific and Technical Report. London: IWA Publishing, 8, 156 p.

KADLEC, H.; L.A. ZMARTHIE. (2010). **Wetland treatment of leachate from a closed landfill**. Ecological Engineering, 36, p.946–957.

KAICK, T.S. VAN. (2002). **Estação de tratamento de esgoto por meio de zona de raízes: uma proposta de tecnologia apropriada para saneamento básico no litoral do Paraná**. (Dissertação de Mestrado). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba. 116p.

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. (2002). **Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications**. Water Research, v.36, n.16, p.4023- 4032.

KLAVINS, M.; EGLITE, L.; SERZANE, J. (1999). **Methods for analysis of aquatic humic substances**. Critical reviews in Analytical Chemistry, 29(3), 187-193.

KORSHIN, G.V.; LI, C.; BENJAMIN, M.M. (1996). **Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory**. Water Research, (31), p. 1787- 1795.

KRAMER, R.D.; IDE, A.H.; MIZUKAWA, A.; MARCANTE, L.J.O.; AZEVEDO, J.C.R. (2013). **Estudo da caracterização da matéria orgânica aquática da Bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR**. In: XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves, RS.

- LAKOWICZ, J. R. (2009). **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3ª edição, Springer.
- LAUNTENSCHLAGER, S. R. (2001). **Modelagem do desempenho de wetlands construídas**. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica Sanitária). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- LEAL, F.K. (2009). **Estudo comparativo de Leitos Percoladores e Banhados Construídos de fluxo vertical aplicado à remoção de Fósforo em Esgoto Sanitário**. Dissertação de Mestrado. (Pós-graduação em recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.
- LESOUF, A.; PAYRAUDEAU, M.; ROGALLA, F.; KLEIBER, B. (1992). **Optimizing nitrogen removal reactor configurations by on-site calibration of the IAWPRC activated sludge model**. *Water Science Technology*, 25, p.105-123.
- LEVINE, A.D.; TCHOBANOGLOUS, G.; ASANO, T. (1984). **Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater : treatment and reuse implications**. *Journal WPCF*, 57, p.805-816.
- LIMA, L.M.Q. (1995). **Lixo: Tratamento e biorremediação**. 3ª Ed. São Paulo: Hemus. 265p.
- LOPARDO, A.T.V.; FERNANDES, C.V.S.; AZEVEDO, J.C.R. (2008). **Caracterização do Carbono Orgânico para Avaliação Ambiental da Qualidade da Água — Estudo de Caso do Lago do Parque Barigüi**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 13, (3), p.23-34.
- LU, X.Q.; MAIE, N.; HANNA, J.V.; CHILDERS, D.L.; JAFFE, R. (2003). **Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades**. *Water Research*, 37, p.2599-2606.
- MA, H. Z.; ALLEN, H. E.; YIN, Y. J. (2001). **Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent**. *Water Research*, 35, (4), p. 985-996.
- MALCOM, M. L. (1990). **The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments**. *Analytica Chimica Acta*, 232, p.19-30.
- MARAIS, G.V.R.; EKAMA, G.A. (1976). **The Activated Sludge Process: Steady State Behaviour**. *Water S.A.*, 2(4), p.163-200.
- MARQUES, D. M. (1999). **Terras Úmidas Construídas de Fluxo Subsuperficial**. In: CAMPOS, J. R. *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB.
- MATOS, A. T.; ABRAÃO, S. S.; BORGES A.C.; MATOS, M.P. (2010). **Influência da taxa de carga orgânica no desempenho de sistemas alagados construídos cultivados com forrageiras**. *Revista Eng. Sanitária e Ambiental*, 15, (1), p.83-92.
- McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G. J. (1995). **Solid waste landfill engineering and design**. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR. 521p.
- MCDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. (2004). **Analytical chemistry f freshwater humic substances**. *Analytica Chimica Acta*, 527, p. 105-124.

METCALF e EDDY. (2003). **Wastewater Engineering. Treatment and reuse**. 4rd Edition. Macgraw-Hill. 1819p.

MORAVIA, W.G. (2007). **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 161p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

MOTA, F.S.B.; VON SPERLING, M. (Coord.). (2009). **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. 1^a Edição. Rio de Janeiro: ABES.

NECZAJ, E.; KACPRZAK, M., LACH, J.; OKONIEWSKA, E. (2007). **Effect of sonification on combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in SBR reactor**. Desalination, 204, 227-233.

NOVOTNY, E.H. (2002). **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 231p. Tese (Doutorado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ORHON, D.; ATES, E.; SOZEN, S.; UBAY COKGOR, E. (1997). **Characterization and COD fractionation of domestic wastewaters**. Environmental Pollution, 95(2), p.191-204.

PACHECO, J. R. (2004). **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. (1997). **Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances**. Analytica Chimica Acta, 337, p.133-149.

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, 36, p.4552- 4562.

PICCOLO, A. (2002). **The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science**. Advance Agronomy, 75, p.57-134.

PICCOLO, A.; CONTE, P. (2001). **Chromatographic and spectrophotometric properties of dissolved humic substances compared with macromolecular polymers**. Soil Science, 166, p. 174-185.

PLATZER, C. (2000). **Development of reed bed systems – a European perspective**. In: International conference on wetlands systems for water pollution control. Lake Buena Vista, 1, p.23 – 27.

PLATZER, C.; HOFFMANN, H.; CARDIA, W. (2007). **O wetland como componente de ecosan – experiências com o uso e dimensionamento no clima subtropical**. In: Proceedings of the International conference on sustainable sanitation: Food and water security for Latin America. Fortaleza, Brazil.

- REINHART, D.R.; GROSH, C.J. (1998). **Analysis of Florida MSW landfill leachate quality**. University of Central Florida.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J.; G.PULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. (2008). **Landfill leachate treatment: Review and opportunity**. Journal of Hazardous Materials, 150, (3), p.468-493.
- REUTER, H.; PERDUE, E.M. (1977). **Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters**. Geochimica et Cosmochimica Acta, 41(2), p.325-334.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. (2003). **Substâncias Húmicas Aquáticas – Interação com Espécies Metálicas**. Ed. UNESP, São Paulo.
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. (2000). **Humic substances of peat: study of the parameters that influence on the process of alkaline and extraction**. Química Nova, 23, p. 472-476.
- ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. (1995). **On the use of UV spectroscopy to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River**. Aquatic Sciences, 57(1), p.70-80.
- ROZZI, A.; REMIGI, E. (2004). **Methods of assessing microbial activity and inhibition under anaerobic conditions: a literature review**. Reviews in Environmental Science and Technology, 3, p. 93-115.
- SABESP. (1997). Norma Técnica Interna NTS 004. Disponível em: <http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts004.pdf> . Acesso em 15/08/2015.
- SALATTI, E. (2006). **Controle de qualidade de água através de sistemas de wetlands construídos**. FBDS-Fundação Brasileira para o Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: http://www.fbds.org.br/fbds/Apresentacoes/Controle_Qualid_Agua_Wetlands_ES_out06.pdf. Acesso em 20/11/2014.
- SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R.; ALLIA, K. (2008). **Evaluation of landfill leachate pollution and treatment**. Desalination, 220, p.108-114.
- SANCHES, S.M.; CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. (2007). **Caracterização das frações de substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares**. Eclética Química, 32(1), p.49-56.
- SANDES, L. R. RODRIGUES. (2008). **Avaliação da eficiência de sistema combinado de lagoa de estabilização e wetlands construídos - estudo de caso do aterro sanitário de Vera Cruz-BA**. (dissertação de mestrado) 87 p. Universidade Federal da Bahia.
- SALARO JUNIOR, R.(2008). **Avaliação da eficiência de sistema fito-pedológico (wetlands) na depuração de efluentes domésticos gerado em pequena comunidade**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agronômicas. Botucatu. São Paulo. 156p.
- SANTOS, A.S.P.; JORDÃO, E.P. (2012). **Pesquisa em escala de demonstração do tratamento combinado de lixiviado**. Revista DAE 189. maio-agosto.

SANTOS, L. M. (2006). **Dinâmica da matéria orgânica de destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, USP- São Paulo. 142p.

SCHWARZENBACK, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. (1993). **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley Et Sons, Inc.

SEZERINO, P.H. (2006). **Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (*constructed wetlands*) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical**. (Tese de Doutorado) 171 p. Florianópolis/SC.

SENESI, N. (1990). **Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic-acid and its interactions with metal-ions and organic-chemicals** .2. The fluorescence spectroscopy approach. *Analytica Chimica Acta*, 232(1), p. 77-106.

SENESI, N. (1992). **Application of Electron Spin Resonance and Fluorescence Spectroscopies to the Study of Humic Substances**. In: KUBAT, J. (Ed) *Humus, its Structure And Role in Agriculture and Environment*. Elsevier Science Publishers B.V. p. 11-26.

SENESI, N; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. (1991). **Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy**. *Soil Science*, 152, 259-271.

SILVA, A.C. (2002). **Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

SILVA, S. C. (2007). **“wetlands construídos” de fluxo vertical com meio suporte de solo natural modificado no tratamento de esgotos domésticos**. (Tese de Doutorado) 202 p. - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, DF.

SILVA, F. B. (2009). **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos: Universidade do Rio de Janeiro. 118p

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, O.; GERNJAK, W.; A. AGÜERA, A.; MALATO, S. (2009). **Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment**. *Water Research*, 43, p.661-668.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. (2002). **Análise Instrumental**. 5ª Ed. Porto Alegre, Bookman. 836p.

SLOBODA, E. (2007). **Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico**. 247p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SOUTO, G.D.B. (2009). **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 371p. Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

- SOUSA, J. T. (2000). **Comparação entre sistemas de *wetlands* tratando efluente anaeróbio**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – Congresso AIDIS.
- SOUZA, A.A.R.; SOARES, A.F.; GOMES, L.P.; MONTEGGIA, L.O.; MIRANDA, L.A.S. (2010). **Avaliação do desempenho de reator sequencial em batelada (RSB), tratando mistura de esgoto doméstico e lixiviado de aterro sanitário pré-tratado em lagoas de estabilização**. In: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Anais. Porto Alegre.
- SPANJERS, H et al., (1998). **Respirometry in control of the activated sludge process: principles**. IWA Scientific and Technical Report n. 7.
- SPANJERS, H.; VANROLLEGHEM, P.; OLSSON, G.; DOLD, P. (1996). **Respirometry in Control of the Activated Sludge Process**. Water Science Technology, 34, p.117-126.
- SPANJERS, H.; OLSSON, G.; KLAPWIJK, A. (1994). **Determining short-term biochemical oxygen demand and respiration rate in an aeration tank by using respirometry and estimation**. Water Research, 28(7), p.1571-1583.
- SPANJERS, H.; TAKÁCS, I.; BROUWER, H. (1999). **Direct parameter extraction from respirograms for wastewater and biomass characterization**. Water Science & Technology, 39(4), p.137-145.
- SPÉRANDIO, M.; PAUL, E. (2000). **Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios**. Water Research, 34(4), p.1233-1246.
- SPONCHIADO, M. (2008). **Influência da macrófita aquática *Luziola peruviana* na dinâmica de um ecossistema tipo açude raso**. Seminário de estudos limnológicos em clima subtropical. Rio Grande.
- SSMA, SECRETARIA MUNICIPAL DO MEIO AMBIENTE DE CANOAS (2013). **Relatório Técnico e Fotográfico Bimestral do Monitoramento do Aterro do Guajuviras**. Janeiro Fevereiro.
- STOTTMEISTER, U. *et al.* (2003). **Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment**. Biotechnology Advances, 22, p.93–117.
- TELLES, C. A.S. (2010). **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação de mestrado. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. 149p.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S.A. (1993). **Integrated solid waste management: engineering principles and management issues**. New York: McGraw-Hill. 978p.
- THURMAN, E. M. (1985). **Organic geochemistry of natural waters**. M. Nijhoff, 497 p.
- THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. (1981). **Preparative isolation of aquatic humic substances**. Environmental Science Technology, 4, p.463-466.
- TONIETTO, A.M. (2010). **Especiação de metais e sua interação com a matéria orgânica dissolvida em um reservatório artificial**. (Tese de Doutorado). Universidade de São Carlos, São Carlos, SP. 130p.

TORRES, P.; RODRÍGUEZ, J.A.; BARBA, L.E.; MARMOLEJO, L.F.; PIZARRO, C.A. (2009). **Combined treatment of leachate of sanitary landfill and municipal wastewater by UASB reactors.** *Water Science Technology*, 60(2), p.491-495.

TORRIJOS M.; CERRO R. M.; CAPDEVILLE B.; ZEGHAL S.; PAYRAUDEAU M.; LESOUEF A. (1994). **Sequencing batch reactor: tool for wastewater characterization for the IAWPRC model.** *Water Science Technology*, 29(7), p.81-90.

UBAY ÇOKGÖR, E.; SÖZEN, S.; ORHON, D.; HENZE, M. (1998). **Respirometric analysis of activated sludge behaviour – i. assessment of the readily biodegradable substrate.** *Water Research*, 32(2), p.461-475.

URASE, T.; SALEQUZZAMAN, M.; KOBAYASHI, S.; MATSUO, K.Y.T.; SUZUKI, N. (1997). **Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level.** *Water Science Technology*, 36, p. 349–356.

VALENTIM, M. A. A. (1999). **Uso de leitos cultivados no tratamento de efluente de tanque séptico modificado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola Universidade Estadual de Campinas), Campinas/SP. 119p.

VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS, G. (1999). **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado.** Epgraf, Campina Grande, Brasil, 488 p.

VAN HAANDEL, A.C.; CATUNDA, P.F.C. (1983). **O balanço de massa em sistemas de tratamento de lodo em suspensão.** *Revista Engenharia Sanitária*, 22(4), p.409-413.

VON SPERLING, M. (1997). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – lodos ativados.** 2ª ed. Belo Horizonte, 4, 416p.

VILLA, A. T. (2005). **Avaliação ambiental de qualidade da água do lago do parque Barigüi: potencial de poluição orgânica.** Dissertação (Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental).Universidade Federal do Paraná. 204p.

VYMAZAL, J. (2005). **Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment.** *Ecological Engineering*, 25, p. 478-490.

VYMAZAL, J. (2007). **Removal of nutrients in various types of constructed wetlands.** *Science of the Total Environment*, 380, p.48–65.

VOGEL, A.R.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. (2002). **Análise Química Quantitativa.** 6ª edição, Editora LTC, 462p

VON SPERLING, M. (2005). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3ª edição. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, MG. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1).

VYMAZAL, J. (2014). **Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review.** *Ecological Engineering*, 73, p. 724–751.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. (2000). **Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization.** Journal of Hydrology, 236, (3-4), p.202-222.

WENTZEL, M.c.; MBEWE A.; EKAMA, G.A. (1995). **Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal waste waters.** Water S.A, 21(2).

WETZEL, R. G. (2001). **Limnology. Lake and River Ecosystems.** San Diego:Academic Press, 1006 p.

XU, S.; HASSELBLAD, S. (1996). **A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater.** Water Research, 30(4), p.1023-1025.

ZANELLA, L. (2008). **Plantas ornamentais no pós-tratamento de efluentes sanitários: wetlands-construidos utilizando brita e bambu como suporte.** (Tese de Doutorado) 189 p. Faculdade Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ZHAO, R.; NOVAK, J.T.; GOLDSMITH, C.D. (2012). **Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: a size distribution study.** Water Research, 46, (12), p.3837-3848.

ZOBY JÚNIOR, L.C. (2011). **Aplicação do Modelo ASM1 na Simulação das Condições Operacionais de uma Estação de Tratamento de Efluentes por Lodo Ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

ANEXO A

Quadros com resultados analíticos obtidos durante o período de monitoramento dos sistemas de banhados construídos (antes e depois da adição de lixiviado ao sistema)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
01/04/2014	113,33					
10/04/2014	0				0	
29/04/2014	263,16	33,68	26,32	90,53	578,95	81,05
08/05/2014	581,33	61,87			245,33	
15/05/2014	170,32	12,72	128,29	37,60	349,49	22,12
22/05/2014	207,61	89,20	159,29	90,27	145,49	75,40
29/05/2014	86,23	47,27	111,17	36,36	262,86	28,05
05/06/2014	128,48	16,45	169,59	30,84	276,49	15,42
11/06/2014	51,11	24,05	79,16	28,06	264,55	57,12
18/06/2014	280,68	12,20	288,81	16,78	469,83	12,20
26/06/2014	94,49	5,67	162,52	8,50	151,18	11,34
03/07/2014	77,32	15,56	110,46	15,06	168,20	13,05
10/07/2014	121,98	121,51	71,15	23,72	98,26	40,66
17/07/2014	185,22	36,71	175,06	31,62	666,35	51,95
24/07/2014	166,28	26,72	171,82	37,69	325,17	58,75
31/07/2014	51,89	18,87	143,88	22,41	157,74	3,54
07/08/2014	219,37	27,10	229,14	96,53	350,23	60,33
14/08/2014	418,41	69,56	235,75	60,53	331,86	83,89
21/08/2014	264,68	102,93	247,88	63,02	414,88	77,72
28/08/2014	335,47	71,74	293,27	69,63	549,89	81,23
04/09/2014	197,20	56,34	91,02	40,09	526,86	87,22
11/09/2014	114,81	22,96	166,20		240,55	55,76
18/09/2014	94,39	50,65	73,67		258,99	33,38
25/09/2014	102,77	10,65	115,30	30,08	253,79	50,13
02/10/2014	145,94	51,31	171,02	48,46	282,19	77,53
09/10/2014	142,47	18,63	227,95	24,11	301,37	64,66
16/10/2014	55,43	13,86	50,99	22,17	144,11	17,74
23/10/2014	158,68	85,29	190,91	63,47	1666,12	68,43
30/10/2014	270,14	140,65	288,00	142,88	506,05	128,37
06/11/2014	295,21	104,79	224,23	104,79	330,99	108,73
13/11/2014	101,39	86,83	135,91	65,80	246,29	44,76
20/11/2014	179,46	44,32	125,41	78,38	363,96	47,57
27/11/2014						
04/12/2014	379,34		103,84		303,75	
11/12/2014	166,67	95,79	136,84	67,37	171,93	157,37
18/12/2014	47,55	27,17		84,91	261,51	78,11
08/01/2015	52,21	26,10	145,02	30,45	207,85	84,11
15/01/2015	190,53	85,26	98,95	85,26	385,96	104,74
22/01/2015	615,37	256,10	538,54	267,07	948,78	260,49
29/01/2015	114,00	93,00	264,00	127,00	656,67	61,00

Quadro A.1 – DQO total (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
10/04/2014		57,87	136,17	51,06		6,81
24/07/2014	69,28	4,43	92,56	157,41	85,91	
31/07/2014	82,56	36,49	132,09	31,25	119,71	45,41
07/08/2014	96,66	40,64	134,55	29,11	136,20	43,94
14/08/2014	128,50	64,09	144,42	56,28	114,16	54,16
21/08/2014	117,64	59,87	163,85	64,07	204,81	76,67
28/08/2014	119,21	42,20	156,13	41,14	141,36	55,91
04/09/2014	84,51	56,34	30,34	79,10	102,93	160,36
18/09/2014	86,33	14,96	119,71	32,23	117,41	56,40
25/09/2014	81,46	27,57	132,85	33,84	209,92	40,10
02/10/2014	103,75	37,62	129,98	45,61	171,02	54,73
09/10/2014	105,21	37,26	161,10	43,84	164,38	61,37
16/10/2014	85,36	38,80	120,83	29,93	119,17	65,40
23/10/2014	88,26	60,50	145,79	57,52	1418,18	66,45
30/10/2014	175,26	151,81	295,81	130,60	100,47	110,51
06/11/2014	147,61	107,04	198,31	153,24		51,83
13/11/2014		46,38	164,49	93,30	127,28	57,17
20/11/2014	80,00	23,78	177,30	32,43	158,56	104,86
27/11/2014						
04/12/2014	28,61	14,83	83,71	54,57	81,24	33,91
11/12/2014	68,42	42,11	125,26	42,11	292,98	56,84
18/12/2014	92,83	6,79	91,70			
08/01/2015	73,96	43,50	117,46	108,76	124,71	98,61
15/01/2015	48,42	96,84	98,95		67,37	40,00
22/01/2015	220,24	161,71	229,76	174,15	279,51	177,07
29/01/2015	73,00	71,00	169,00	93,50	104,00	49,00

Quadro A.2 – DQO filtrada em porosidade 1,2 µm (mgL⁻¹)

Mudar o nome

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
01/04/2014	65	8	70	6	150	6
10/04/2014	40	4	55	4	410	5
23/04/2014		2	70	2	160	2
29/04/2014		2	70	2	160	2
08/05/2014		2	90	2	180	1
15/05/2014	115	2	65	1	140	2
22/05/2014	110	4	55	5	120	5
29/05/2014	90		65		170	5
05/06/2014	140	1	70	2	140	2
11/06/2014	40	1	60	1	140	
18/06/2014	200		145	1	370	1
26/06/2014	110	2	80	2	180	2
03/07/2014	90	1	50	0	130	2
10/07/2014	75	1	35	1	70	4
17/07/2014	105	2	95	3	420	25
24/07/2014	130	1	50	2	150	12
31/07/2014	165	1	55	1	110	8
07/08/2014	155	1	50	0	110	3
14/08/2014	250		65		130	2
21/08/2014	260	1	120	6	160	10
28/08/2014	290		85	1	140	2
04/09/2014	80	1	40	2	90	4
11/09/2014	40		15		50	
18/09/2014	140	1	100	1	370	2
25/09/2014	110	3	65	3	350	7
02/10/2014	150	2	55		380	3
09/10/2014	270	4	70	2	500	7
16/10/2014	130	3	45	4	300	8
23/10/2014	130	3	45	4	300	8
30/10/2014	130	3	45	4	300	8
06/11/2014	180	4	35	6	60	7
13/11/2014	100	2	70	3	250	4
20/11/2014	100	6	70	8	170	8
27/11/2014	160	10	95	9	250	25
04/12/2014	90	5	70	7	330	10
11/12/2014	70	5	30	4	350	7
18/12/2014	140	5	100	5	250	7
08/01/2014	100	7	55		100	8
15/01/2015	140	8	45	2	200	7
22/01/2015	60	5	140	9	260	8

29/01/2015	190	7	75	70
------------	-----	---	----	----

Figura A.3 – DBO (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
31/07/2014	38,60	14,40	73,00	15,70	81,70	22,00
14/08/2014	55,40	14,50	55,10	15,10	88,30	21,20
21/08/2014	48,70	19,40	65,10	17,80	98,40	23,50
28/08/2014	62,00	14,00	71,20	15,50	74,00	21,20
04/09/2014	38,20	17,50	24,40	14,80	78,80	20,50
11/09/2014	36,80	17,90	40,80	15,20	72,70	20,80
18/09/2014	51,10	15,30	51,90	12,60	89,80	17,90
25/09/2014	50,80	15,50	56,60	15,10	103,00	23,00
02/10/2014	43,30	16,70	64,80	16,70	82,50	18,80
09/10/2014	81,10	21,90	67,50	20,90	138,00	28,80
16/10/2014	53,80	20,70	54,30	21,20	93,30	28,80
23/10/2014	40,60	20,90	65,00	20,10		23,60
30/10/2014	92,20				138,00	
06/11/2014	65,50	23,90	75,90	24,70	59,5	24,20
13/11/2014	41,90	18,40	63,20	20,10	69,70	23,70
20/11/2014	35,6	20,2	64,2	21,7	96,1	27,6
27/11/2014	39,3	19,9	56,3	19,9	64,5	29,3
04/12/2014	35,7	23,5	56,5	19,4	64,5	23,3
11/12/2014	36	31,7	54,7	20,1	64,9	24,4
18/12/2014	45,2	25,9	77,6	30,5	68,3	29,2
08/01/2015	45	25,4	67,3	23,6	59,6	23,8
15/01/2015	56,2	26	67,6	28,6	71	23,7
22/01/2015	35,3	19,4	52,4	30,2	59,6	23,4
29/01/2015	41,5	23,6	79,7	42	50,9	23,1

Quadro A.4 – COT (mgL⁻¹)

DATA	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
10/07/2014	95,1	27,7	108	27,4		47,9
17/07/2014	78,1	65,4	117	68,9	155	88,5
31/07/2014	171	43,1	158	42,8	171	85,2
07/08/2014	190	49	200	45,1	177	78,7
14/08/2014	166	46,4	173	40,9	215	72,4
21/08/2014	216	62,5	224	58,2	198	87,4
28/08/2014	162	56,8	166	53,7	159	76,4
04/09/2014	130	79,3	52,3	55,3	139	84,7
18/09/2014	79,6		118	54,6	152	76,7
02/10/2014	142	66,3	148	63,2	198	88,6
09/10/2014	265	91,8	281	74,7	268	107
16/10/2014	184	108	176	73,9	204	115
23/10/2014	234	31,3	163	59,6	1390	103
30/10/2014	407	242	423	241	249	275
20/11/2014	165	84,6	180	72	169	133
27/11/2014	178,4	90,82	173	81,57	255	139,5
04/12/2014	160,5	112	148		216,5	95,2
11/12/2014	133	155	148	61,6	214	91,9
18/12/2014	202,5	113	261,5	113	269,5	110
08/01/2015	223	120	256	79,4	213	89,2
15/01/2015	278,7	119,3	241,7	92,63	230,75	82,5
22/01/2015	146,7	96,75	206,7	122,7	168	121

Quadro A.4 – Cor verdadeira (Pt-Co)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
01/04/2014	32,7	1,79	24,6	0,86	50,1	0,14
10/04/2014	33,8	0,6	29,5	1,82	13,1	2,61
16/04/2014	77	2,54	82,9	2,14	245	1,25
23/04/2014	37,4	1,32	50,7	0,6	58,5	1,58
29/04/2014	64,4	0,58	47,3	1,07	360	2,17
08/05/2014	31,2	0,01	27,9	0	61,7	0,75
15/05/2014	29,1	0,03	64,6	0,36	64,1	0,8
22/05/2014	62,5	0	34,7	0	55,7	0
29/05/2014	26,1	0	45,2	0	59	0

06/06/2014	25,4	1,12	53,9	0,35	85,3	0
11/06/2014	17,1	0	36,3	0	66,4	0
18/06/2014	118	0	74,8	0	263	0
26/06/2014	34	1,29	41,7	0,51	52,4	0,78
03/07/2014	15,4	0	33,7	0,64	37,7	0,26
10/07/2014	15,3	0,84	20,2	1,01	55	0,6
17/07/2014	31,9	0,25	32,7	0,61	61,4	1,53
24/07/2014	39,1	0,75	30,9	0,66	82,2	1,17
31/07/2014	24,6	0,47	32,8	0,63	58,1	0,67
07/08/2014	18,6	0,7	29,2	0,94	51,7	2,5
14/08/2014	45,8	0,8	50,3	2,57	180	1,71
21/08/2014	23,9	0,96	43,7	0,8	82,4	0,86
28/08/2014	63,5	0,78	53,9	1,36	162	1,58
04/09/2014	23,5	0,8	23,7	0,47	54,9	0,72
18/09/2014	28,6	0,67	28,8	0,66	77,3	1,65
25/09/2014	29,6	1,64	30,5	0,9	67,3	1,71
02/10/2014	16,1	0,51	27,5	0,42	59,4	0,7
09/10/2014	25,8	0,44	33,6	1,53	87,7	0,87
16/10/2014	35,1	0,53	21,4	0,96	63,9	0,7
23/10/2014	12,2	0,67	21,1	0,33	75,25	2,19
30/10/2014	23,2	3,34	39	5,29	170	6,19
06/11/2014	15	0,49	18,2	0,7	32,1	0,72
13/11/2014	12,6	1,23	26,7	2,23	48,2	1,9
20/11/2014	15,1	0,84	32,1	1,94		1,93
27/11/2014	20,5	2,15	24,6	2,91	35,3	3,88
04/12/2014	13,5	1,47	26,4	1,87	45,5	1,96
11/12/2014	15,9	2,33	29,4	1,65	74,6	2,81
18/12/2014	15	0,78	36	1,59	68,3	0,81
08/01/2015	20,2	0	22,9	0	65,1	0
15/01/2015	19,5	1,88	31,7	1,69	185	1,12
22/01/2015	19,2	2,38	23,3	288	48,3	2,33
29/01/2015	14,2	3,36	23,6	21	38,2	3,46

Quadro A.5 – Turbidez (NTU)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
08/05/2014	9,87		33,98		38,04	0,58
15/05/2014			38,33			
22/05/2014	27,30	6,68	39,79	4,95	19,75	3,79
29/05/2014	17,47		31,45	1,46	42,22	1,16
05/06/2014	27,45		43,68	0,31		0,31
11/06/2014	8,11		32,76	0,00	38,06	0,62
18/06/2014	15,31	0,37	14,93	0,37	53,76	0,75
26/06/2014	5,32	0,84	10,64	0,84	10,08	
03/07/2014	9,52	1,12	38,64	1,12	13,44	1,68
10/07/2014	7,80	0,56	46,25	3,90	60,18	2,79
17/07/2014	22,29	0,84	57,39	3,90		8,36
24/07/2014	28,14	0	51,82	0,56		5,57
31/07/2014	40,40	1,11	66,31	1,39		4,46
07/08/2014	44,50	2,01	69,81	2,91	38,94	3,09
14/08/2014	82,33	0,83	81,50	2,50	93,18	3,06
21/08/2014	57,02	1,95	79,27	4,17	74,82	3,06
28/08/2014	63,92	0,78	82,54	1,11	86,71	1,67
04/09/2014	13,34	0,56	25,01	1,39	63,36	1,95
11/09/2014	27,02	1,67	50,43		62,13	2,23
18/09/2014	26,75	1,11	66,59	1,11	75,22	1,67
25/09/2014	23,68	1,11	66,03	0,84	79,12	2,23
02/10/2014	34,85		77,91	0,85	81,75	2,55
09/10/2014	58,72	2,25	88,78	1,69	73,32	3,37
16/10/2014	28,60	2,80	74,60	1,55	72,62	9,01
23/10/2014	12,43		76,98		395,15	0
30/10/2014	22,38	10,57	142,67	32,33	78,56	90,14
06/11/2014	41,65	2,49	59,37	5,91	57,50	6,53
13/11/2014	26,42	1,86	68,38	2,18	71,80	3,42
20/11/2014	22,67	1,53	77,80	0,61	85,45	2,76
27/11/2014	18,99	3,37	61,87	0,00	73,20	1,53
04/12/2014	76,92	3,33	20,65	2,92	81,59	3,66
11/12/2014	7,47	4,70	61,67	0,28	66,92	3,32
18/12/2014	40,73	3,73	98,42	3,73	105,55	4,41
08/01/2015	27,15	3,39	69,58	1,70	92,65	3,05
15/01/2015	29,87	3,98	68,00	1,99	60,60	2,28
22/01/2015	5,41	0,57	60,31	2,85	64,01	1,42
29/01/2015	17,92	2,28	80,51	9,96	48,93	3,98

Quadro A.6 – NTK (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
08/05/2014	3,19		27,30	0		0,58
15/05/2014	9,44		31,80	0		0,15
22/05/2014	17,57	5,37	30,64	0	14,67	2,18
29/05/2014	13,98	0,29	30,57	2,04	30,28	1,16
05/06/2014	18,56	1,80	20,28	0,31		1,13
11/06/2014	4,99	0,31	29,01	0,31	27,77	0,31
18/06/2014	29,40	0,00	63,28	0	46,48	
26/06/2014	14,84	0,28	19,04	0,28		
03/07/2014	7,84	0,84	42,00	1,68	10,64	1,96
10/07/2014	6,13	0,00	39,00	0	39,28	0,28
17/07/2014	15,32	1,39	42,63	5,01		5,85
24/07/2014	21,17	0	48,48	0		2,40
31/07/2014	28,56		56,00	0	51,80	1,96
07/08/2014	37,24	0	64,96	1,40	62,16	1,12
14/08/2014	61,04	0	68,60	0,56	83,44	1,12
21/08/2014	54,60	0	80,64	3,08	63,84	1,68
28/08/2014	39,92	0	70,52	0	75,48	0,58
04/09/2014	8,45		18,65		50,58	0,29
11/09/2014	17,55	0,28	42,91		50,27	0,28
18/09/2014	24,36	0	56,66	0,28	65,16	0,28
25/09/2014	18,98	0	58,93	0	68,55	0
02/10/2014	30,06		76,98		69,95	
09/10/2014	47,56	0,62	98,53	0	89,52	0
16/10/2014	20,05	0,85	66,07	0,28	65,51	5,65
23/10/2014	10,10	0,63	69,09	0	368,50	0,63
30/10/2014	34,44	0,31	54,91	5,27	51,50	4,65
06/11/2014	34,44	0,31	54,91	5,27	51,50	4,65
13/11/2014	21,10	0,31	68,25		63,60	0,31
20/11/2014	17,53	0	75,57	0	72,42	
27/11/2014	24,33	1,33	76,59	0,67	76,26	10,66
04/12/2014	17,93	0,67	69,93	0,67	71,60	3,00
11/12/2014	4,70	0	62,94	0,67	60,27	1,00
18/12/2014	39,16	0,68	88,58	0,68	88,24	0,68
08/01/2015	23,06	0	72,86		79,76	
15/01/2015	30,27	0	61,74	0	55,48	0,57
22/01/2015	0,36	0	55,48	0,28	56,62	0,28

Quadro A.7 – NH₃ (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	0,45	0,27	0,44	0,33	0,58	0,38
22/05/2014	0,50	0,49	0,00	0,55	0,00	0,58
29/05/2014	0,42	0,20	0,26	0,24	0,11	0,31
05/06/2014	0,47	0,19	0,49	0,19	0,34	0,32
11/06/2014	0,52	0,21	0,53	0,22	0,61	0,16
18/06/2014	0,50	0,26	0,37	0,37	0,49	0,39
26/06/2014	0,63	0,40	0,34	0,47	0,44	0,25
03/07/2014	0,40	0,05	0,50	0,39	0,47	0,43
10/07/2014	0,32	0,00	0,44	0,23	0,56	0,31
17/07/2014	0,54	0,63	0,64	0,92	0,52	0,63
24/07/2014	0,40	0,23	0,42	0,31	0,39	0,38
31/07/2014	0,52	0,32	0,38	0,28	0,61	0,42
07/08/2014	0,41	0,34	0,46	0,54	0,45	0,35
14/08/2014	0,57	0,29	0,35	0,33	0,47	0,36
21/08/2014	0,30	0,46	0,47	0,68	0,66	0,44
28/08/2014	0,69	0,40	0,72	0,52	0,35	0,43
04/09/2014	0,58	0,72	0,42	0,68	0,52	0,55
11/09/2014	0,43	0,47	0,39	0,39	0,37	0,38
18/09/2014	0,51	0,56	0,31	0,54	0,48	0,47
25/09/2014	0,59	0,64	0,62	0,45	0,74	0,50
02/10/2014	0,66	0,64	0,65	0,51	0,37	0,43
09/10/2014	0,61	0,56	0,44	0,40	0,38	0,41
16/10/2014	0,51	0,61	0,57	0,41	0,64	0,66
23/10/2014	5,08	0,51	0,60	0,40	11,36	0,38
30/10/2014	0,64	0,83	3,70	1,01	0,22	0,72
06/11/2014		0,23	0,45	1,39		0,40
13/11/2014	0,42	0,32	0,46	0,47		0,26
20/11/2014	0,63	0,26	0,63	0,35	1,10	0,25

Quadro A.8 – Fluoretos (mgL⁻¹)

DATA	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	61,56	48,82	60,94	56,71	61,64	55,45
22/05/2014	78,56	154,48				151,61
29/05/2014	49,09	44,68	49,25	62,59	59,82	60,48
05/06/2014	69,81	103,40	72,34	119,59	34,45	92,52
11/06/2014	55,62	46,91	52,39	43,73	61,55	8,41
18/06/2014	92,32	34,96	27,81	33,20	85,97	23,53
26/06/2014	66,76	53,24	108,94	56,20	94,38	58,36
03/07/2014	67,78	6,61	81,55	69,76	74,29	42,97
10/07/2014	54,99	77,52	89,67	84,40	104,99	115,34
17/07/2014	82,02	94,55	96,79	98,42	143,79	115,79
24/07/2014	80,15	45,38	74,26	62,60	63,75	108,77
31/07/2014	119,21	116,83	127,07	105,65	144,29	124,53
07/08/2014	120,07	101,78	106,06	204,58	120,36	113,85
14/08/2014	147,17	111,94	129,30	95,02	143,79	113,01
21/08/2014	24,40	147,17	128,10	121,21	115,53	143,83
28/08/2014	126,59	122,62	22,85	97,29	122,42	150,71
04/09/2014	108,58	114,65	16,09	47,95	105,85	117,30
11/09/2014	41,30	101,82	21,25	32,36	24,98	39,73
18/09/2014	133,76	94,43	122,61	70,01	119,89	96,86
25/09/2014	108,16	113,52	108,28	108,79	127,18	173,48
02/10/2014	145,43	112,34	151,32	119,82	130,56	118,15
09/10/2014	182,99	157,47	180,99	150,82	162,87	193,03
16/10/2014	132,12	139,68	131,65	146,80	131,42	169,19
23/10/2014	125,75	165,70	145,33	136,86	409,10	124,70
30/10/2014	275,74	470,47	300,58	316,49	144,17	422,34
06/11/2014		133,05	133,05			127,41
13/11/2014	123,47	111,35	123,11	76,80		112,19
20/11/2014	136,32	140,92	126,09	116,96	101,81	147,43

Quadro A.9 – Cloretos (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	25,42	31,30	0,04	37,46	0,26	28,80
22/05/2014	28,40	40,77	0,00	63,33	0,00	52,06
29/05/2014	15,26	33,78	0,04	39,62	0,22	29,20
05/06/2014	16,20	41,92	0,05	43,47	0,12	34,62
11/06/2014	25,21	38,27	0,05	31,58	0,04	5,80
18/06/2014	19,49	27,35	0,06	30,64	0,01	25,30
26/06/2014	22,01	29,44	0,03	38,36	0,05	27,61
03/07/2014	25,81	3,68	0,44	43,52	0,26	14,52
10/07/2014	18,14	35,79	0,16	38,47	0,29	36,99
17/07/2014	26,07	71,75	6,36	69,21	0,74	52,41
24/07/2014	22,53	16,79	0,20	27,48	0,40	30,53
31/07/2014	21,32	60,27	0,06	59,88	0,26	59,15
07/08/2014	22,84	57,85	0,19	121,42	0,41	53,81
14/08/2014	16,27	63,49	0,10	58,35	0,14	56,30
21/08/2014	2,86	88,51	0,06	82,33	0,12	72,17
28/08/2014	13,97	61,17	0,36	51,19	0,36	69,33
04/09/2014	35,85	57,47	0,11	31,34	0,30	57,38
11/09/2014	10,70	40,52	0,06	15,31	0,31	15,80
18/09/2014	22,36	34,87	0,15	39,30	0,14	48,51
25/09/2014	23,15	41,11	0,03	56,67	0,05	72,14
02/10/2014	27,16	40,26	0,18	63,84	0,17	61,06
09/10/2014	17,75	62,07	0,08	79,60	0,08	72,69
16/10/2014	27,08	52,31	0,13	83,71	0,10	59,71
23/10/2014	33,13	60,78	0,07	67,05	0,04	50,58
30/10/2014	7,20	124,92	0,14	120,29	0,10	92,86
06/11/2014						65,83
13/11/2014	25,46	34,68	0,35	47,52	0,00	41,75
20/11/2014	26,52	42,03	0,46	65,22	1,47	59,48

Quadro A.10 – Nitratos (mgL^{-1})

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	0,76					0,008
22/05/2014	0,61					0,06
29/05/2014	0,53					
05/06/2014	0,89					
11/06/2014	0,98					
18/06/2014	0,19					
26/06/2014	0,60					
03/07/2014	0,77					
10/07/2014	0,81					
17/07/2014	1,54				0,080	
24/07/2014	0,63					
31/07/2014	1,63					
07/08/2014	1,57					
14/08/2014	0,27					
21/08/2014	0,07					
28/08/2014	1,08					
04/09/2014	1,19					
11/09/2014	0,29					
18/09/2014	1,04					
25/09/2014	1,07					
02/10/2014	1,35				0,016	
09/10/2014	1,60					
16/10/2014	0,61				0,038	
23/10/2014	0,89					
30/10/2014	6,52					
06/11/2014	0,00					
13/11/2014	1,33					
20/11/2014	1,53					

Quadro A.11 – Nitritos (mgL^{-1}). Espaços em branco indicam a não detecção deste parâmetro

DATA	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	2,60	2,01	2,61	1,86	1,52	2,48
22/05/2014	1,93	1,62	0,00	0,94	0,00	0,92
29/05/2014	2,03	1,55	2,35	1,85	1,65	2,00
05/06/2014	2,23	1,48	3,01	1,40	0,14	1,73
11/06/2014	1,81	1,28	0,00	1,14	1,55	0,22
18/06/2014	2,45	1,15	3,10	1,30	2,54	2,16
26/06/2014	2,82	2,05	2,09	1,03	1,39	0,92
03/07/2014	1,07	0,13	1,29	0,95	0,92	0,27
10/07/2014	0,91	0,63	1,14	0,70	0,58	1,02
17/07/2014	1,88	0,78	2,06	0,69	0,91	1,32
24/07/2014	1,21	0,39	0,56	0,62	0,49	0,43
31/07/2014	1,61	0,71	2,23	0,91	1,18	1,32
07/08/2014	1,09	0,84	1,30	1,72	0,77	1,62
14/08/2014	1,45	0,99	1,51	0,70	0,90	1,48
21/08/2014	1,25	0,78	2,19	0,62	1,51	1,59
28/08/2014	0,68	0,71	0,36	0,77	0,70	1,62
04/09/2014	0,95	0,60	0,80	0,69	0,44	1,39
11/09/2014	0,81	0,70	1,04	0,90	0,48	1,18
18/09/2014	0,51	1,34	1,35	1,03	0,47	2,09
25/09/2014	1,52	0,90	2,21	0,86	1,32	1,54
02/10/2014	0,89	1,00	1,84	0,91	1,06	1,77
18/09/2014	1,64	1,30	2,10	1,02	1,82	1,83
16/10/2014	1,58	1,77	1,63	0,98	0,84	2,01
23/10/2014	0,53	1,26	1,59	0,94	1,04	1,80
30/10/2014	3,44	1,05	3,12	0,68	0,70	1,45
06/11/2014		0,99	0,79			1,58

Quadro A.12 – Fosfatos (mgL⁻¹)

DATA	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
15/05/2014	48,47	40,49	46,42	55,69	134,58	21,57
22/05/2014	51,21	23,95		44,56		51,72
29/05/2014	35,01	37,98	27,45	40,76	50,16	32,89
05/06/2014	42,01	48,52	15,91	39,87	58,12	18,46
11/06/2014	51,23	52,12	30,59	45,84	54,25	3,13
18/06/2014	45,96	37,07	6,03	31,63	56,18	19,04
26/06/2014	28,07	17,47	18,69	34,72	41,06	44,76
03/07/2014	38,00	4,17	33,15	32,26	47,35	4,13
10/07/2014	31,02	51,34	38,59	54,28	55,81	34,95
17/07/2014	42,54	46,59	37,69	45,41	78,39	27,88
24/07/2014	27,26	14,43	20,73	16,02	29,69	19,40
31/07/2014	40,19	39,48	35,48	37,65	43,08	23,08
07/08/2014	34,27	36,80	29,46	83,50	45,03	23,85
14/08/2014	55,93	40,29	0,04	36,25	48,39	20,93
21/08/2014	41,64	49,98	24,46	44,55	42,85	22,48
28/08/2014	37,61	45,81	0,08	38,23	46,94	55,61
04/09/2014	42,81	37,56	12,73	22,12	58,92	27,03
11/09/2020	18,49	38,39	12,84	15,55	13,62	11,03
18/09/2014	63,29	49,32	26,72	49,68	37,82	19,69
25/09/2014	46,81	52,75	36,00	45,22	43,90	26,81
02/10/2014	53,09	57,82	40,90	36,68	49,89	21,40
18/09/2014	47,55	41,00	38,86	42,25	62,28	25,82
16/10/2014	40,68	40,46	29,62	39,52	38,89	21,55
23/10/2014	49,11	60,33	32,62	33,58	14,36	14,99
30/10/2014	21,02	24,81	21,33	22,89	0,08	90,36
06/11/2014		37,59	37,88			15,65

Quadro A.13 – Sulfatos (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
10/04/2014	48,00	37,00	184,00	52,00	246,00	61,00
23/04/2014	78,00	35,00	241,00	22,00	213,00	61,00
29/04/2014	226,00		320,00		281,00	
08/05/2014	125,75	26,02	229,81	26,02	207,05	61,79
15/05/2014	121,41	24,93	237,40	19,51	213,55	65,04
22/05/2014	186,60	169,44	257,37	124,40	158,71	96,51
29/05/2014	89,01	12,87	229,49	21,45	203,75	58,98
05/06/2014	135,87	15,56	293,52	19,71	161,80	63,27
11/06/2014	28,00	11,41	220,92	11,41	208,47	45,64
18/06/2014	215,25	19,76	380,59	23,92	299,48	54,07
26/06/2014	105,85	59,05	415,60	31,20	340,95	23,40
03/07/2014	70,19	11,14	315,32	15,60	291,92	
10/07/2014	107,00	10,00	355,00	17,00	325,00	71,00
17/07/2014	130,15	24,59	388,39	25,62	687,62	121,95
24/07/2014	40,80	21,89	322,39	16,92	265,67	80,60
31/07/2014	229,85	13,93	399,00	15,92	481,59	55,72
07/08/2014	230,85	12,94	400,00	12,94	412,94	51,74
14/08/2014	388,06	12,94	462,69	10,95	520,40	59,70
21/08/2014	326,31	15,45	472,08	19,31	452,78	67,58
28/08/2014	411,26	20,86	554,30	26,82		54,64
04/09/2014	113,44	31,22	219,60	29,14	402,78	51,00
11/09/2014	138,42	29,66	308,07	32,26		58,28
18/09/2014	210,42	35,73	444,67	24,81	466,50	44,67
25/09/2014	150,25	49,75	401,00	40,80	371,14	88,56
02/10/2014	201,00	41,79		34,83	519,40	50,75
09/10/2014	370,32	57,67	585,83	47,55	593,93	90,05
16/10/2014	162,54	53,18		35,12	410,37	133,44
23/10/2014	90,15	42,07	449,75	36,06		75,13
30/10/2014	593,95	284,37	825,38	213,78	512,85	330,76
06/11/2014	229,86	65,35	349,30	64,23	350,42	91,27
13/11/2014	137,65	51,06	418,50	68,83	388,53	82,15
20/11/2014	172,06	43,29	472,90	68,83		81,04
27/11/2014	155,41	46,62	406,29	55,50	429,60	155,97
04/12/2014	121,00	56,61	375,21	66,60	377,43	
18/12/2014	226,44	83,14	455,06	70,01	468,19	
08/01/2015	187,91	63,03	543,51	51,14	582,76	67,79
15/01/2015			562,42		567,27	
22/01/2015	45,43	68,15	380,25		374,32	

29/01/2015	175,08	104,56	618,84	81,46	375,68	109,42
------------	--------	--------	--------	-------	--------	--------

Quadro A.15 – Alcalinidade total (mgCaCO₃.L⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
03/07/2014	1,41	0,74	1,75	0,85	1,91	1,09
10/07/2014	0,98	0,66	1,77	0,73	1,30	0,53
17/07/2014	2,81	0,67	2,64	0,63	4,72	0,97
24/06/2014	2,59	0,79	1,80	0,83	1,50	1,21
31/07/2014	2,26	0,69	2,29	0,76	2,50	1,03
07/08/2014	1,74	0,81	1,75	0,82	1,94	1,22
14/08/2014	2,37	0,80	1,95	0,69	2,33	1,19
21/08/2014	2,37	0,74	2,43	0,58	2,52	1,33
28/08/2014	2,35	0,63	1,86	0,69	2,50	0,87
04/09/2014	1,78	0,78	1,37	0,65	1,58	1,24
11/09/2014	2,30	0,85	1,99	0,77	1,74	1,18
18/09/2014	1,54	1,05	1,81	0,89	2,17	1,36
25/09/2014	2,52	0,93	2,12	0,78	2,92	1,25
02/10/2014	1,56	0,97	2,15	0,88	2,35	1,43
09/10/2014	3,04	0,99	2,53	0,87	3,70	1,31
16/10/2014	2,58	1,26	2,16	0,90	2,65	1,38
23/10/2014	1,19	1,09	1,81	0,80	4,43	1,39
30/10/2014	3,17	0,83	2,78	0,65	2,41	1,03
06/11/2014	2,45	1,24	2,04	0,69	1,80	1,42
13/11/2014	1,82	1,16	2,46	0,62	2,03	1,20
20/11/2014	1,65	0,89	2,29	0,55		1,06
27/11/2014	2,24	0,70	1,22	0,55	2,73	0,92
04/12/2014			2,08	0,00		
11/12/2014	1,08	0,48	1,63	0,26	1,98	0,86
08/01/2015	1,47	0,61	1,44	0,20	2,44	0,83
15/01/2014	1,13	0,52	1,42	0,16	1,76	0,69

Quadro A.16 – Fósforo total (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
23/04/2014	7,27	7,13	7,62	7,04	7,6	7,16
08/05/2014	6,67	6,21	7,3	6,64	7,28	7,18
15/05/2014	6,67	6	7,06	6,18	6,8	6,36
22/05/2014	7,23	7,15	7,23	6,96	7,6	7,03
29/05/2014	7,07	6,09	7,05	6,24	6,93	6,4
05/06/2014	7	6,04	7,25	6,2	7,18	6,64
11/06/2014	6,71	6,35	7,26	6,2	7,12	7
18/06/2014	7,53	6,53	7,68	6,53	7,65	6,87
26/06/2014	7,41	6,8	7,7	6,52	7,56	6,41
03/07/2014	7,33	6,33	7,78	6,5	7,5	
10/07/2014	7,55	6,18	8,09	6,44		7
17/07/2014	7,54	6,75	7,96	6,93	8,75	7,36
24/07/2014	7,61	6,61	7,89	6,77	7,55	7,09
31/07/2014	7,65	6,34	7,69	6,51	7,73	6,83
07/08/2014	7,7	6,34	7,74	6,38	7,72	6,78
14/08/2014	7,8	6,19	8,25	6,21	8,41	6,67
21/08/2014	7,75	6,51	7,8	6,58	8,19	6,92
28/08/2014	7,65	6,48	8,3	6,62		6,7
04/09/2014	7,23	6,9	7,91	6,9	8,4	6,83
11/09/2014	7,21	6,36	7,42	6,4		6,41
18/09/2014	7,46	6,69	7,9	6,83	8,44	6,76
25/09/2014	7,38	6,98	7,78	6,99	7,6	7,07
02/10/2014	6,84	7,07	8,05	6,56	8,16	6,34
09/10/2014	7,15	6,46	7,39	6,44	7,38	6,83
16/10/2014	7,61	7,33	8,02	7,15	7,97	7,45
23/10/2014	7,4	7,04	7,81	7,01		7,14
30/10/2014	8,4	7,44	8,22	7,58	8,73	7,42
06/11/2014	7,79	7,58	7,91	7,53	7,89	7,4
13/11/2014	7,43	7,35	7,89	7,24	8,1	7,39
20/11/2014	7,7	7,04	8,21	7,53		7,27
27/11/2014	7,9	7,14	8,13	7,14	8,17	7,58
04/12/2014	7,56	7,23	7,93	7,54	7,94	7,5
18/12/2014	7,81	7,4	8	6,8	7,95	6,97
08/01/2015	7,97	7,39	8,39	7,05	8,44	7,35
15/01/2015	8,07	7,67	8,89	7,54	8,89	7,19
22/01/2015	7,24	6,9	8,24	6,56	8,23	7,35
29/01/2015	7,4	6,75	8,05	6,88	7,82	7,21

Quadro A.17 – pH

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
01/04/2014	580	280	380	620	570	300
16/04/2014	170	310	90	280	100	280
23/04/2014	175	270	340	170	630	313
08/05/2014	450	430	650	450	700	425
15/05/2014	550	415	680	430	680	410
22/05/2014	600	760	700	720	440	710
29/05/2014	500	400	800	500	600	500
05/06/2014	500	500	700	550	490	550
11/06/2014	500	300	300	300	600	400
18/06/2014	700	310	850	320	800	315
26/06/2014	500	400	900	430	850	410
03/07/2014	650	600	850	600	850	500
10/07/2014	1900	1800	2000	1850	1950	1900
17/07/2014	1100	1000	1200	1100	1800	1100
24/07/2014	1100	1100	1400	1100	1150	1200
21/08/2014	1100	900	900	850	1100	900
28/08/2014	1000	700	1000	700	600	700
04/09/2014	800	750	480	650	1000	800
11/09/2014	700	650	750	600	850	700
18/09/2014	900	600	1100	600	1050	700
25/09/2014	800	700	1000	800	1000	850
02/10/2014	950	750	1300	800	1250	900
09/10/2014	1800	1000	1500	1100	1950	1200
16/10/2014	900	900	1200	1000	1200	1000
23/10/2014	900	1000	2200	1000	4900	900
30/10/2014	1800	2200	2100	2250	1900	2100
06/11/2014	1100	1000	1000	1100	1000	1000
13/11/2014	900	750	1200	800	1100	800
20/11/2014	1000	900	1300	1100	1200	1000
04/12/2014	800	800	1100	1100	1150	1000
11/12/2014	800	1100	1100	1000	1050	1000
18/12/2014	1100	1000	1400	1100	1350	1000
08/01/2015	1000	800	1100	800	1200	800
15/01/2015	1200	850	1200	1000	1200	800
22/01/2015	1300	800	1100	600	1100	750

Quadro A.18 – Condutividade ($\mu\text{S.cm}^2$)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
16/04/2014	4,6	5,6	2,6	5,5	1,6	2,9
23/04/2014	6,8	5,7	2,7	4,9	1,3	2,8
29/04/2014	6,2	6,1	3,0	4,8	1,3	3,2
08/05/2014	6,0	5,2	2,8	5,1	0,8	4,9
15/05/2014	5,1	2,6	2,9	5,2	1,7	2,9
22/05/2014	6,6	3,6	3,0	5,4	1,6	5,3
29/05/2014	4,7	5,4	0,3	5,9	1,2	4,5
05/06/2014	6,6	5,3	0,3	6,4	0,9	5,4
11/06/2014	7,4	5,2	0,7	5,2	0,6	5,2
18/06/2014	6,2	5,6	0,3	5,8	0,4	5,4
26/06/2014	8,0	5,0	0,8	6,0	1,7	6,0
03/07/2014	7,0	5,9	0,6	6,0	1,5	5,5
10/07/2014	7,0	5,9	0,7	6,4	3,3	5,5
17/07/2014	7,0	5,3	0,7	6,0	3,0	5,4
24/07/2014	7,7	5,6	0,4	6,1	2,0	5,7
31/07/2014	6,0	5,3	1,0	5,8	1,7	5,0
07/08/2014	6,7	5,7	0,8	6,3	1,4	5,4
14/08/2014	8,6	6,7	0,9	7,3	1,3	6,1
21/08/2014	7,0	5,3	0,4	6,1	1,6	5,2
28/08/2014	7,7	6,2	1,3	7,0	2,0	6,1
04/09/2014	7,3	5,4	0,5	6,5	1,9	5,5
18/09/2014	7,8	7,2	0,5	6,8	2,7	5,7
25/09/2014	6,6	5,8	0,6	6,6	2,8	5,4
02/10/2014	6,7	5,8	0,3	6,2	2,6	5,5
16/10/2014	6,6	6,1	0,3	6,3	2,2	5,8
23/10/2014	7,5	5,9	0,7	6,8	3,8	5,2
30/10/2014	6,0	4,9	0,6	6,1	1,9	4,8
06/11/2014	5,9	4,2	0,3	6,5	4,0	5,5
13/11/2014	6,2	5,4	1,4	6,8	3,0	5,2
20/11/2014	6,0	4,8	0,9	4,8	2,0	5,0
04/12/2014	7,2	5,0	0,5	6,0	2,7	5,4
11/12/2014	7,5	4,6	0,3	6,2	2,5	5,0
18/12/2014	6,5	5,3	0,4	6,0	2,5	5,4
08/01/2015	6,0	5,0	0,6	5,6	2,7	4,5
15/01/2015	6,0	5,0	0,4	5,3	3,0	4,7
22/01/2015	8,0	4,7	0,4	8,0	1,2	5,3
29/01/2015	9,5	7,2	0,3	8,1	2,8	7,0

Quadro A.19 – OD (mgL⁻¹)

Data	CBR	B1	UASB1	B2	EB/LIX	B3
16/04/2014	22,2	21,1	20,3	20,1	23,6	20
23/04/2014	19,7	19,1	20,9	19,9	22,5	20
29/04/2014	19,3	18,3	20,4	19,6	22,5	19,7
08/05/2014	20,3	20,4	21,5	20,8	23,2	20,8
15/05/2014	19,5	18,2	19,9	18,8	21,4	19,1
22/05/2014	17,8	16,7	18,1	16,6	20,6	16,8
29/05/2014	14,3	11,2	16	11,6	17,5	11,7
05/06/2014	15,3	14,1	15,9	14	17,7	14,3
11/06/2014	13,7	13,1	15,7	13	15,2	12,9
18/06/2014	14,1	14,4	17	14,5	16,7	14,4
26/06/2014	17	16,6	13,6	16,8	18,9	16,9
03/07/2014	15,9	14,3	15,8	14,4	18	14,6
10/07/2014	15,5	15,3	16	15	16,8	15,1
17/07/2014	18,2	18,1	18,7	18,1	19,2	18,4
24/07/2014	14,7	15,3	16,6	15,3	16,7	15,1
31/07/2014	16,9	16	16,9	15,8	18	15,8
07/08/2014	17,1	15,1	16,7	15,4	17,8	15,5
14/08/2014	11,6	9	12	9,4	13,1	10
21/08/2014	17,3	16,4	17,3	16,6	18,1	17
28/08/2014	13,4	11,2	13,2	11,5	14,4	12,6
04/09/2014	17,8	17,3	17,9	17,6	18,3	18,3
11/09/2014	14	14,5	16,3	14,4	16,6	14,4
18/09/2014	17,6	18,1	17,9	19	19,2	18,7
25/09/2014	19,2	20,4	19,2	21,6	20	20,5
02/10/2014	17,5	20,3	19,2	20,5	19,4	20,7
16/10/2014	20	21,3	21,2	21,6	21,8	21,5
23/10/2014	20,3	21,9	20,7	23,8	21,2	23,2
30/10/2014	22,5	24,1	24,1	24,7	23,3	24,8
06/11/2014	20,4	23	20,4	24,3	21,4	23,5
13/11/2014	20,4	21,4	20,6	22,7	22	21,6
20/11/2014	24,1	26,6	23,9	23,9	24,7	23,9
04/12/2014	22,4	25	23	25	23,6	25,9
11/12/2014	23	24,1	24,8	23,9	25,1	24,1
18/12/2014	24,2	26,3	24,2	28,6	24,6	26,6
08/01/2015	25,3	26	25,9	26,3	25,9	26,6
15/01/2015	24,2	24,7	24,7	25	25,5	24,8
22/01/2015	20	23,1	22,4	21,7	23	23,8

Quadro A.20 - Temperatura (°C)

Data	B1E	B1S	B2E	B2S	B3E	B3S
29/05/2014	397,2	367,2	397,2	316,8	407,1	374,4
05/06/2014	391,2	357,1	396,2	366,7	408,1	368,6
11/06/2014	387,6	271,3	398,9	374,4	423,5	391,7
18/06/2014	384,1	318,1	394,0	320,7	422,5	336,4
26/06/2014	388,1	345,6	394,0	388,8	418,8	417,6
03/07/2014	373,3	358,9	398,9	380,5	407,7	378,3
10/07/2014	394,0	350,8	397,4	369,2	407,7	371,8
17/07/2014	401,8	384,7	398,9	381,6	443,2	343,5
24/07/2014	394,0	610,6	397,9	532,8	421,5	478,1
31/07/2014	362,4	397,4	396,9	396,0	479,0	306,7
07/08/2014	394,0	352,3	394,0	370,6	449,5	364,8
14/08/2014	382,1	364,8	386,1	373,4	415,6	294,7
21/08/2014	382,1	379,5	406,8	365,1	414,6	352,4
28/08/2014	344,7	337,0	392,0	311,0	401,7	295,2
04/09/2014	400,9	254,9	392,0	374,4	418,5	385,9
11/09/2014	390,0	380,2		381,6	397,8	352,8
18/09/2014	394,0	381,6	389,5	307,8	422,3	385,9
25/09/2014	396,9	116,5	370,3	281,6	422,3	421,2
02/10/2014	395,9	241,2	395,9	374,4	419,0	358,2
09/10/2014	396,9	284,4	397,9	275,4	444,9	212,4
16/10/2014	388,1	368,0	396,9	340,0	441,1	448,0
23/10/2014	396,9	110,4	396,9	295,2	381,4	576,0
30/10/2014	401,8	358,9	394,0	260,3	350,5	343,4
06/11/2014	403,8	259,2	394,0	123,8	452,9	325,4
13/11/2014	409,7	532,8	394,0	439,2	421,4	550,8
20/11/2014	401,8	347,3	394,0	101,6	401,7	325,3
27/11/2014	407,7	368,6	394,0	256,3	410,7	362,9
04/12/2014	398,9	374,4	403,8	77,8	403,7	371,5
11/12/2014	397,9	400,3	392,0	385,9	417,0	394,6
18/12/2014	401,8	241,9	390,0	180,0	449,7	302,4
08/01/2015	410,7	375,8	394,9	0,0	457,2	360,0
22/01/2015	0,0	292,1	403,8	259,2	239,5	238,6

Quadro A.21 – Vazões de entrada e saída dos banhados (L.d⁻¹). E= entrada; S=saída

DATA	CBR						B1					
	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV
22/05/2014	560	323	237	112	112		742	548	194			
29/05/2014	416	393	23	60	30	30	509	507	2	32	28	4
05/06/2014	559	289	270	76	18	58	643	317	326		2	
11/06/2014	430	341	89	119	-2	121	413	289	124			
18/06/2014	640	389	251	190	47	143	306	238	68	0,5	0,25	0,25
26/06/2014	582	233	349	73	18	55	460	207	253	0,25	0	0,25
03/07/2014	544	295	249	32	6	26	928	445	483	1	0,5	0,5
10/07/2014	575	306	269	34	4	30	579	298	281	1,75	0,5	1,25
17/07/2013	650	316	334	68	16	52	850	455	395	1		1,5
24/07/2014	618	302	316	102	25	77	652	322	330	0,5	0	0,5
31/07/2014	652	408	244	56	13	43	719	407	312	0,25	0	0,25
07/08/2014	589	346	243	35	8	27	653	295	358	0,25		0,75
14/08/2014	687	463	224	85	17	68	685	464	221			0,5
21/08/2014	797	447	350	64	16	48	919	442	477	0,57	0,43	0,14
28/08/2014	898	571	327	118	34	84	816	456	360	0,14	0	0,14
00/01/1900	752	392	360	62	17	45	791	419	372	1	0,71	0,29
00/01/1900	848	454	394	66	17	49	613	285	328	0,71	0,14	0,57
25/09/2014	756	382	374	73	21	52	645	317	328	1,29	0,71	0,57
02/10/2014	770	412	358	28	11	17	603	278	325	0,8	0	0,8
09/10/2014	850	567	283	81	18	63	876	542	334	0,86	0	0,86
16/10/2014	794	425	369	89	28	61	883	543	340	1,14	0,57	0,57
23/10/2014	651	394	257	18	3	15	780	446	334	0,29	0	0,29
30/10/2014	1119	709	410	53	9	44	1884	1210	674	2,14	0	2,14
06/11/2014	938	515	423	36	9	27	1023	484	539	0,43	0	0,43
13/11/2014	726	369	357	14	0	14	536	288	248	0,57	0	0,57
20/11/2014	790	483	307	49	1	48	720	374	346	4,29	0,43	3,86
27/11/2014	665	403	262	29	4	25	571	361	210	0	0	0
05/12/2014	624	411	213	29	5	24	555	349	206	0	0	0
11/12/2014	636	391	245	22	5	17	791	591	200	0,43	0	0,43
18/12/2014	779	512	267	37	17	20	758	589	169	0	0	0
08/01/2015	739	465	274	43	12	31	564	342	222	1,43	0,71	0,71
15/01/2015	799	553	246	24	5	19	581	433	148	0,29	0,29	0
22/01/2015	692	529	163	54	19	35	597	550	47	0,71	0,29	0,43
29/01/2015	602	371	231	31	1	30	513	362	151	1,86	0,29	1,57

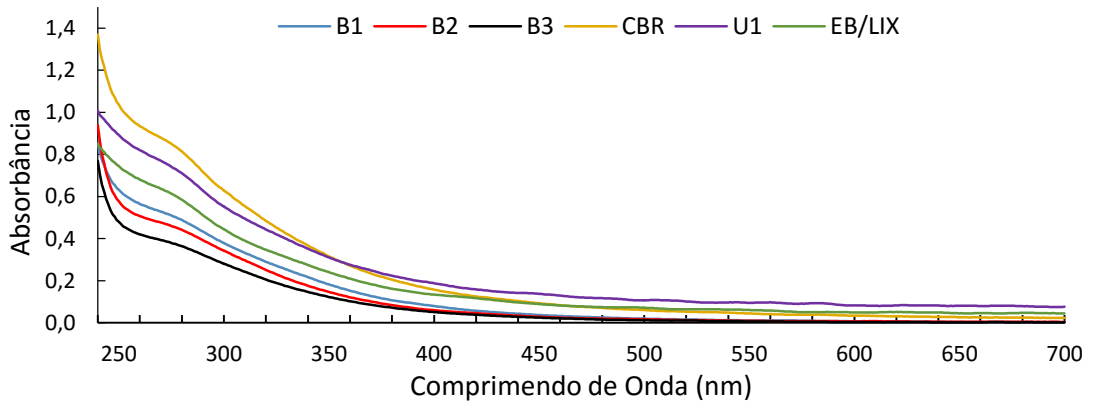
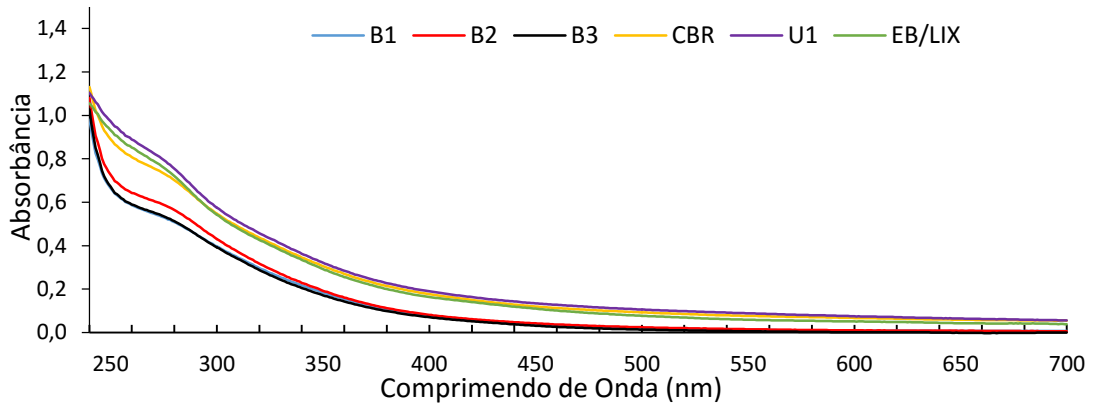
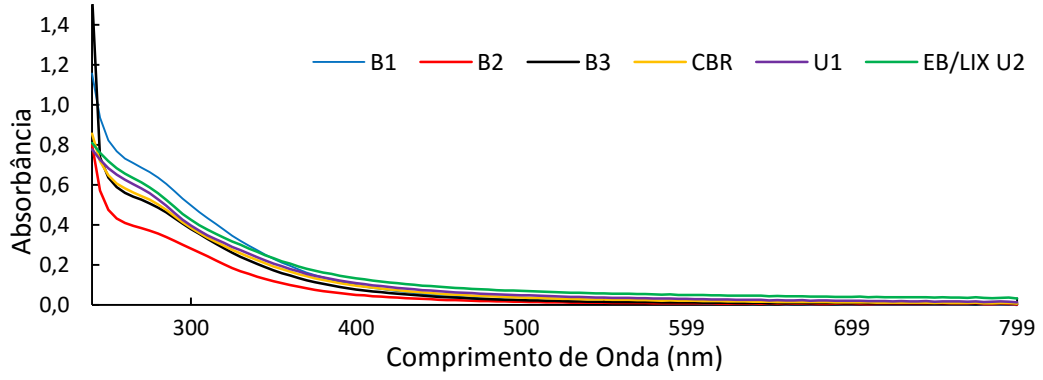
...Continuação

UASB1						B2						EB/LIX						B3					
ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV
370	297	73	2			810	685	125		0		335	225	234				768	534	110			
365	359	6	60	38	22	467	463	4	32	30	2	470	468	-1	80	36	44	404	405	2	26	20	6
486	292	194	30	4	26	721	1	720	1	0	2	485	317	311	298	224	74	591	280	168			1
333	289	44	6		8	422	297	125	2,25	0	3,5	420	336	113	64	7	57	377	264	84			0,5
547	347	200	59	8	51	326	216	110	0,75	0	0,75	646	370	110	239	56	183	284	174	276	0,75	0	0,75
1035	357	678	21	7	14	572	204	368	0,5	0	0,5	471	180	234	132	51	81	452	218	291	0,25	0	0,25
592	375	217				585	284	301	0,5	0	0,5	499	312	218	70	16	54	483	265	187	0,5	0	0,5
444	240	204	20		22	639	285	354	0,75	0	0,75	580	248	350	66	30	36	672	322	332	1	0,75	0,25
581	334	247	44	4	40	900	351	549	0,25	0	1,25	1342	786	354	524	256	268	795	441	556	0		1,25
549	282	267	33	5	28	739	375	364	1,75	0	1,75	494	277	409	128	38	90	748	339	217	1,75	0	1,75
500	295	205	25	3	22	739	395	344	0	0	1	744	485	347	41	4	37	802	455	259	0,75		2
530	321	209	25	4	21	628	313	315		0		588	310	335	92	30	62	661	326	278	2,5		1,25
607	447	160	45	7	38	608	483	125		0	1,25	792	524	208	166	62	104	701	493	268			0,75
762	438	324	45	12	33	962	399	563	1	0,29	0,71	838	522	491	138	44	94	932	441	316	0,71	0,14	0,57
830	542	288	66	25	41	743	373	370	1,5	0,5	1	938	577	336	148	62	86	832	496	361	0,71	0,29	0,43
414	240	174	25	8	17	706	344	362	1,29	1	0,29	769	469	340	160	64	96	786	446	300	1,86	0,43	1,43
721	370	351	35	8	27	635	249	386	0,71	0	0,71	868	499	401	128	46	82	728	327	369	0,57	0	0,57
633	382	251	40	4	36	799	348	451	1,14	0	1,29	784	408	432	160	46	114	908	476	376	1,86	0,57	1,29
728	444	284	31	5	26				0,57	0,71		746	407	340	100	32	68	700	360	339	1	0,14	0,86
815	537	278	36	4	32	987	515	472	0,86	0	0,86	1129	669	461	346	146	200	1077	616	460	0,57	0	0,57
685	411	274	23		119	227	459		1,29	0	1,29	786	424	405	148	50	98	953	548	362	1,86	0,29	1,57
626	408	218	17	0	17	845	437	408	1	0	1	3371	2185	318	124	42	82	747	429	1186	0,86	0	0,86
1066	712	354	48	2	46	1889	1135	754	2,29	0	2,29	985	541	600	224	110	114	1673	1073	444	3	0,14	2,86
737	317	420	12	0	12	1021	539	482	1	0	1	694	343	415	52	8	44	848	433	351	0,71	0	0,71
604	360	244	24	5	19	629	391	238	0	0	0	645	409	238	190	60	130	641	403	236	1,29	0	1,29
796	443	353	70	12	58	933	498	435	4,29	0,29	4			314			861	547		5,14	0,29	4,86	
630	392	238	14	0	14	859	517	342	0,29	0	0,29	783	451	237	169	69	100	702	465	332	0,57	0	0,57
636	406	230	20	2	18	897	528	369	0,86	0	0,86	717	442	213	120	44	76	777	564	275	0,29	0	0,29
667	388	279	25	2	23	793	477	316	0,43	0	0,43	832	467	275	322	154	168	741	466	365	0,14	0	0,14
828	492	336	42	20	22	758	589	169	0,29	0	0,29	1153	644	269	286	148	138	821	552	509	2	1,57	0,43
733	501	232	19	6	13	620	429	191	1,43	0,29	1,14	941	547	156	410	202	208	615	459	394	1	0,29	0,71
706	457	249	21	0	21	126	95	31	0	0	0	774	555	301	122	54	68	640	339	219	0	0,14	
632	429	203	20	0	20	1041	607	434		0	5,14	672	408	10	80	24	56	66	56	321	0,71	0,29	0,43
726	449	277	16	1	15	887	559	328		0	4,29	581	373	227	292	128	164	624	397	323	3	0,14	2,86

Quadro A.14 – Série de sólidos (mgL⁻¹)

ANEXO B

Gráficos com espectros de absorvância UV-VIS e de fluorescência obtidos



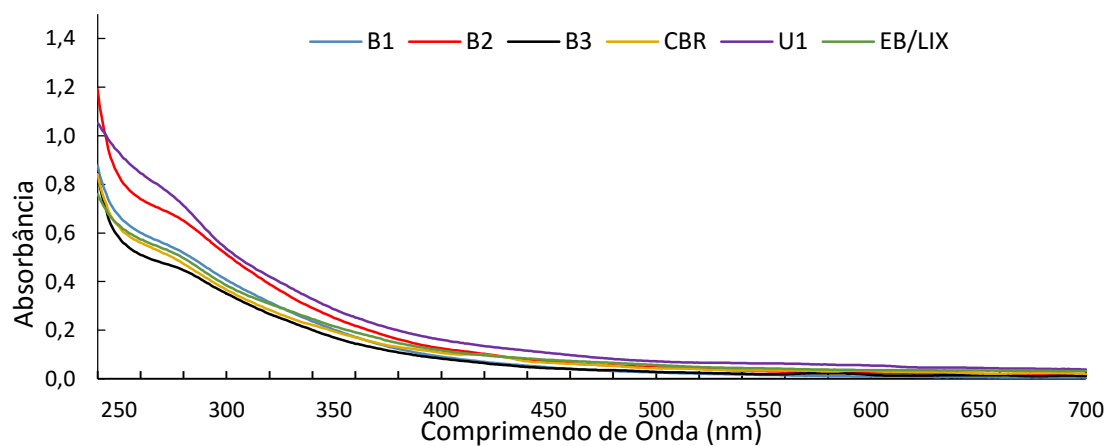
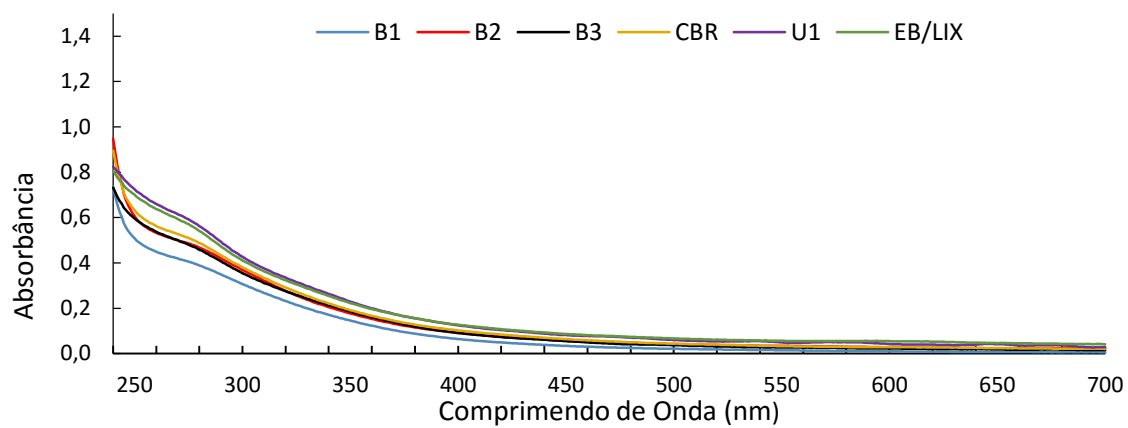


Figura B.1 – Espectros de absorbância UV-VIS

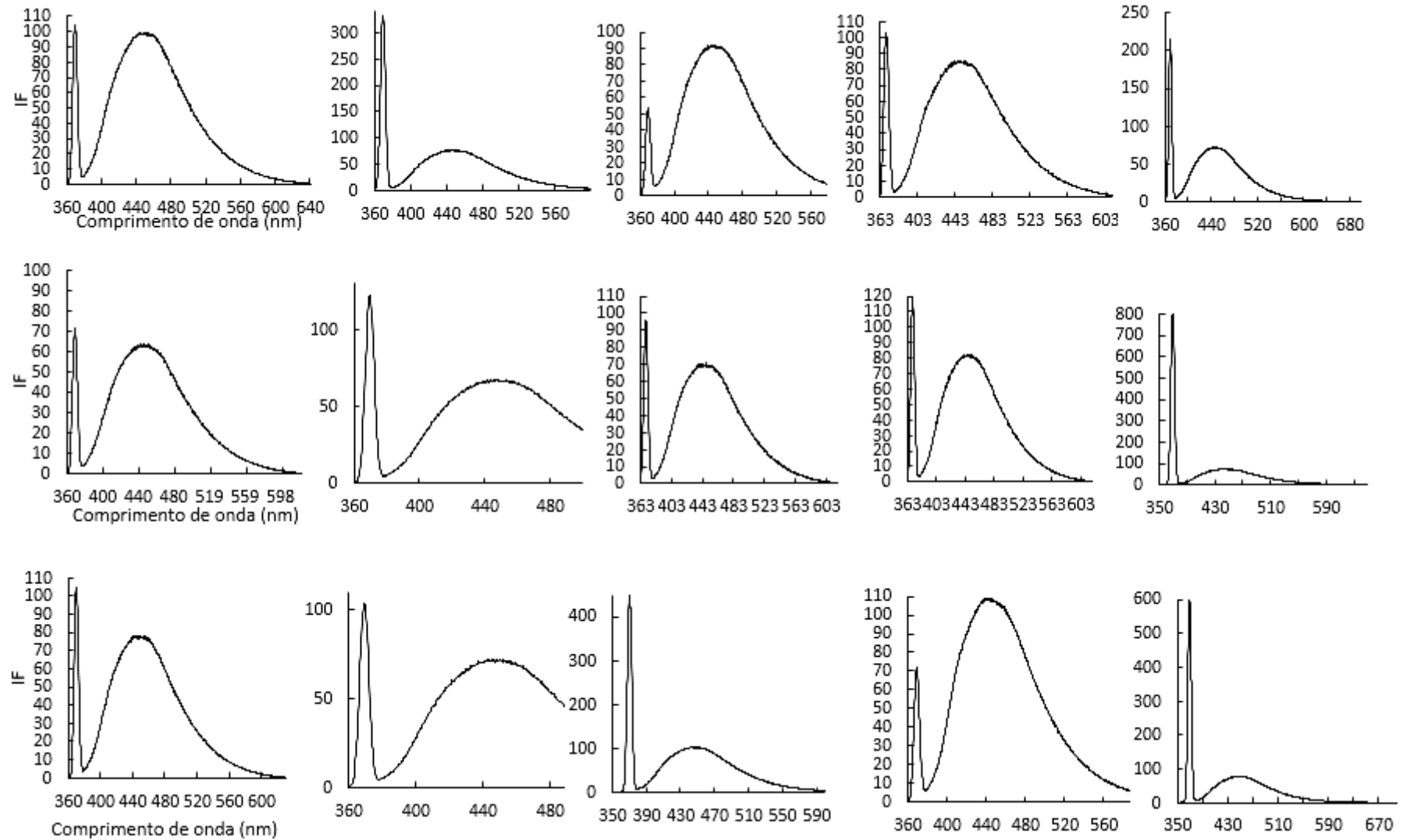


Figura B.2 – Espectros de emissão de fluorescência para B1 (1ª linha), B2 (2ª linha) e B3 (3ª linha)

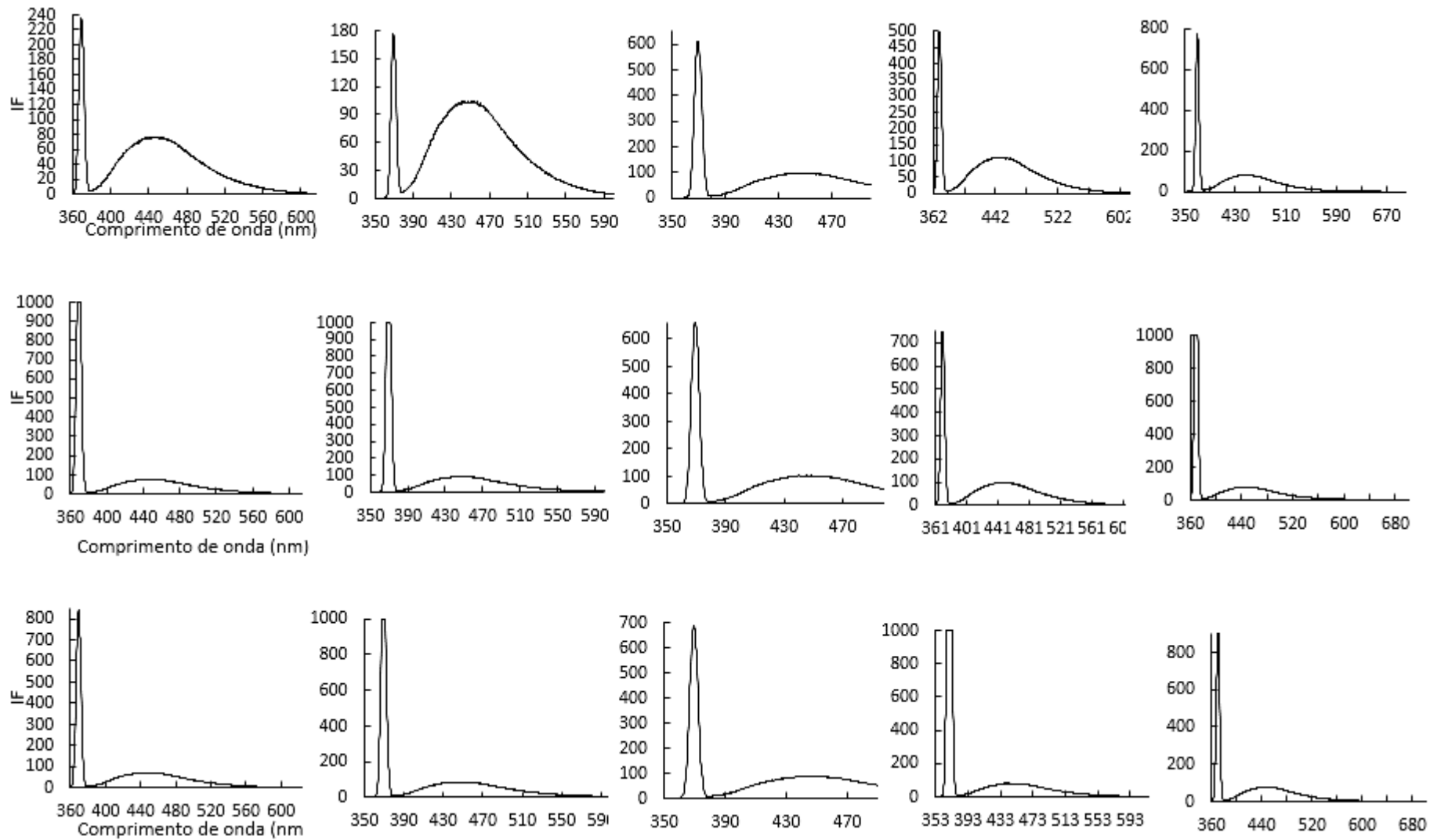


Figura B.3 - Espectros de emissão de fluorescência para CBR (1ª linha), UASB1 (2ª linha) e EB/LIX (3ª linha)

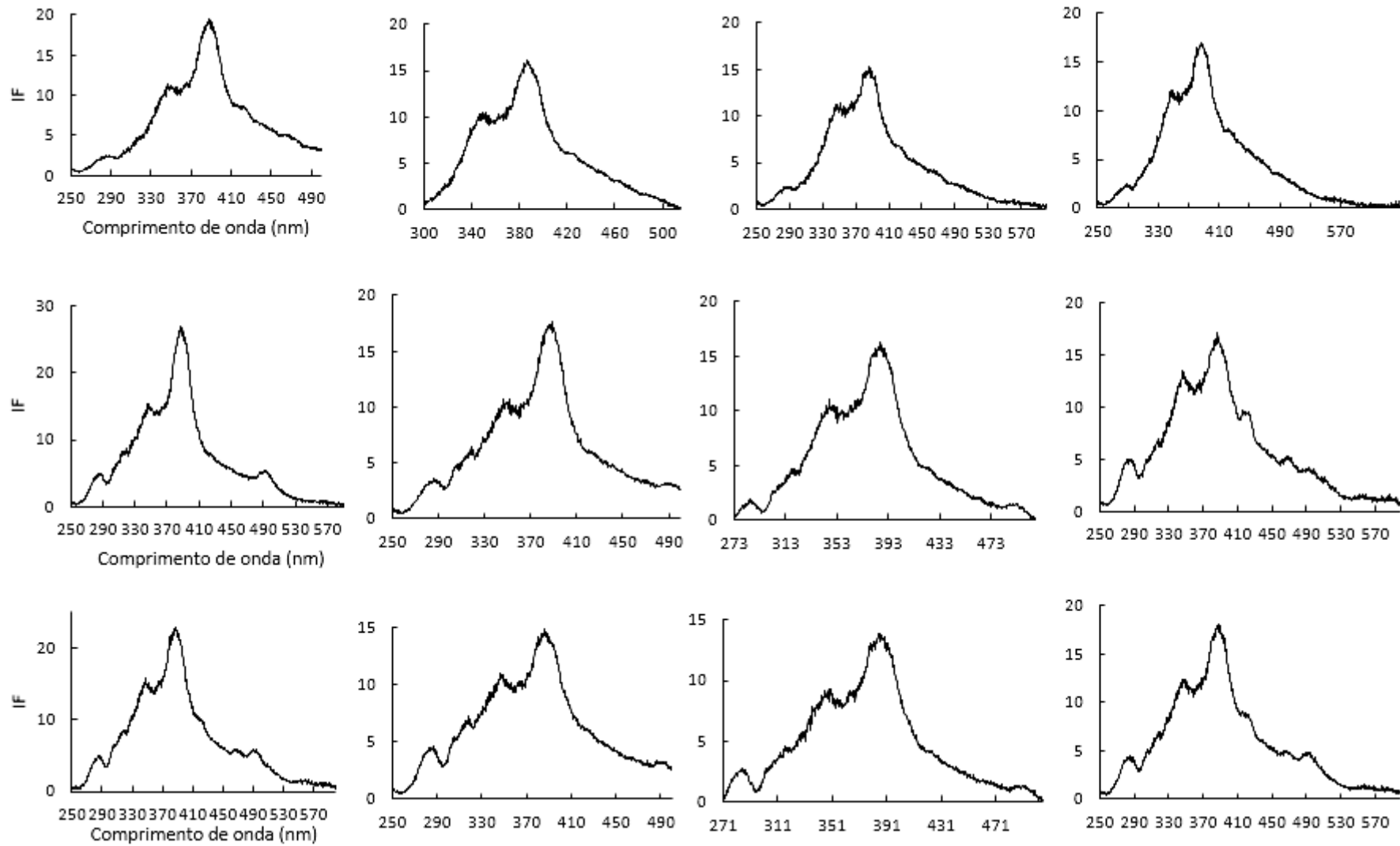


Figura B.4 - Espectros de emissão de fluorescência sincronizada para B1 (1ª linha), B2 (2ª linha) e B3 (3ª linha)

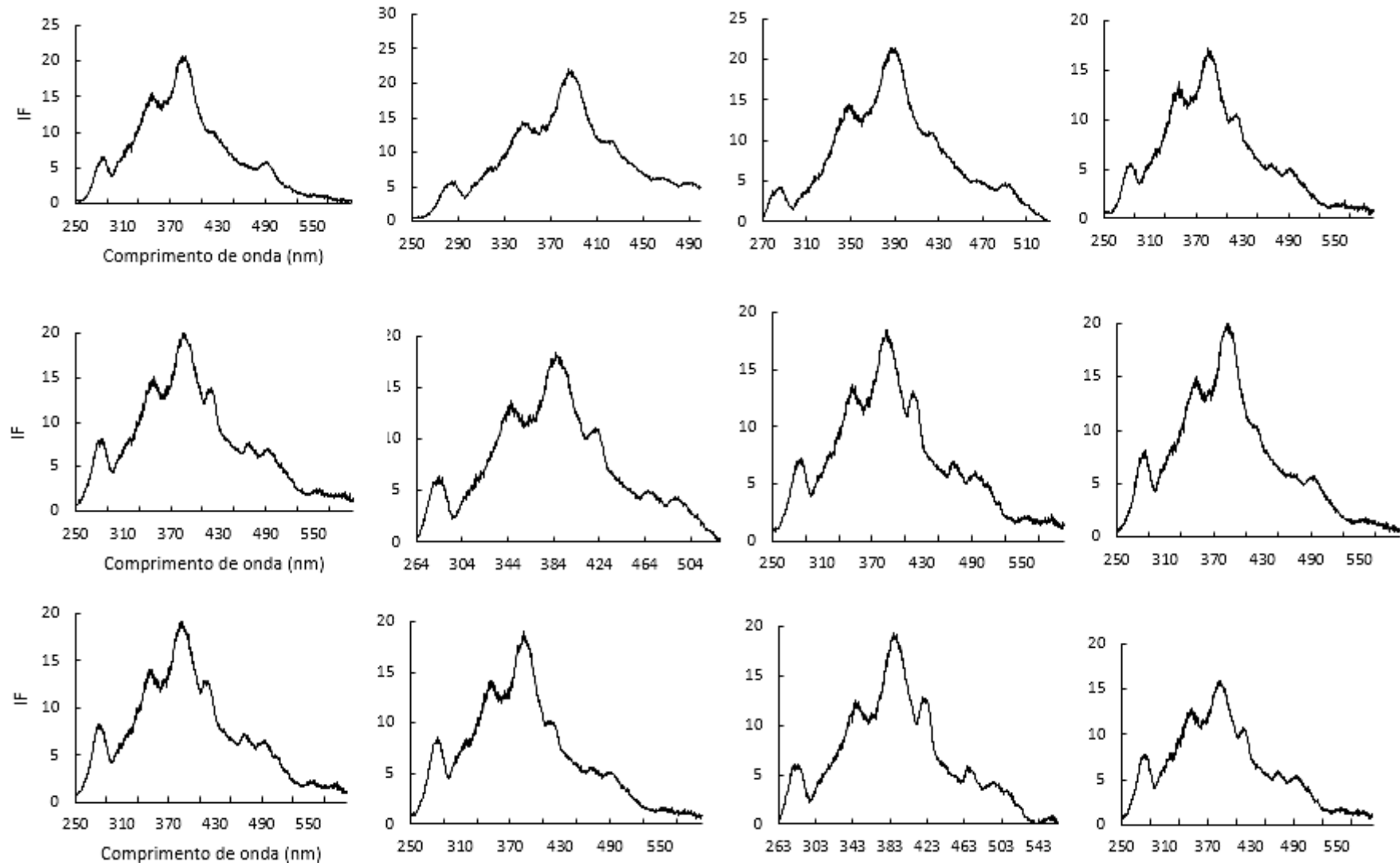


Figura B.5 - Espectros de emissão de fluorescência sincronizada para CBR (1ª linha), UASB1 (2ª linha) e EB/LIX (3ª linha)

ANEXO C**Gráficos com respirogramas obtidos nos ensaios respirométricos**

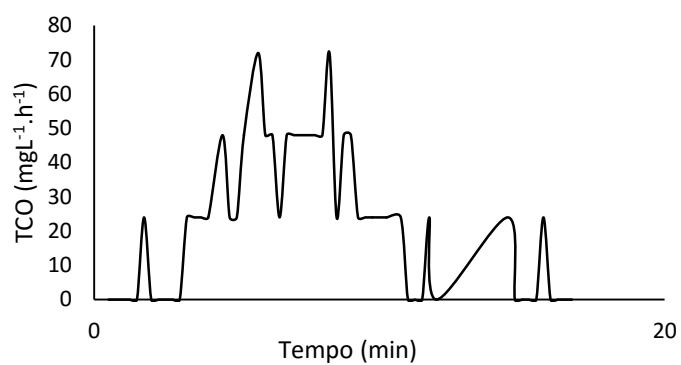


Figura C.1 – Ensaio com CBR em 23/10/2014

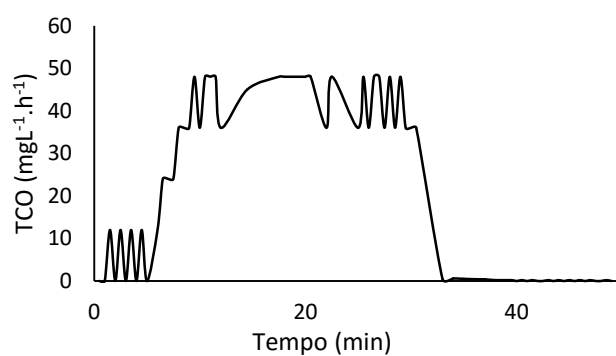


Figura C.2 - Ensaio com CBR em 06/11/2014

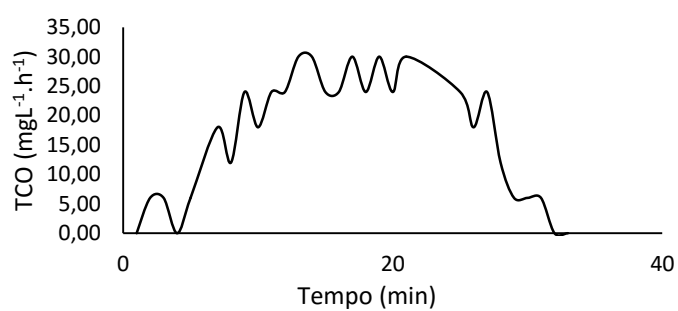


Figura C.3 – Ensaio com CBR em 13/11/2014

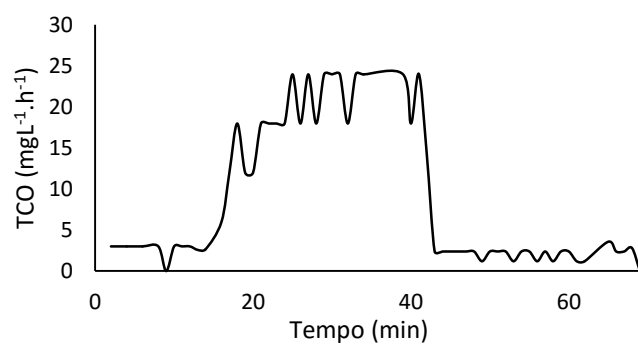


Figura C.4 – Ensaio com CBR em 27/11/2014

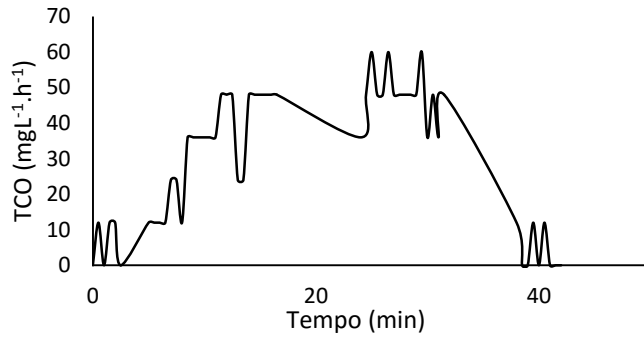


Figura C.5 - Ensaio com U1 em 16/10/2014

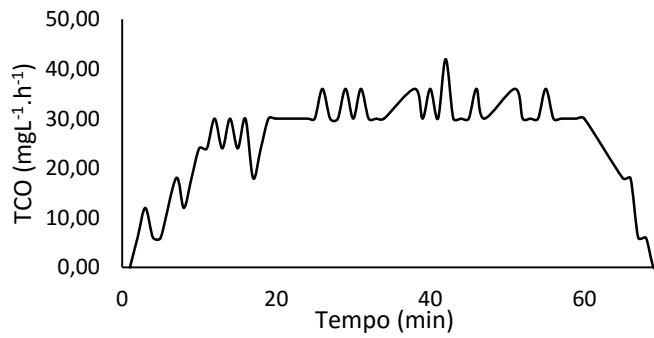


Figura C.6 – Ensaio com U1 em 13/11/2014

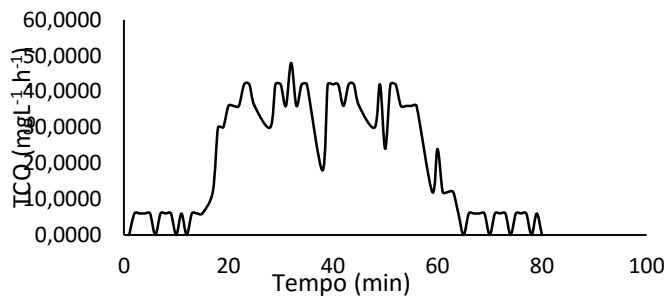


Figura C.7 – Ensaio com U1 em 20/11/2014

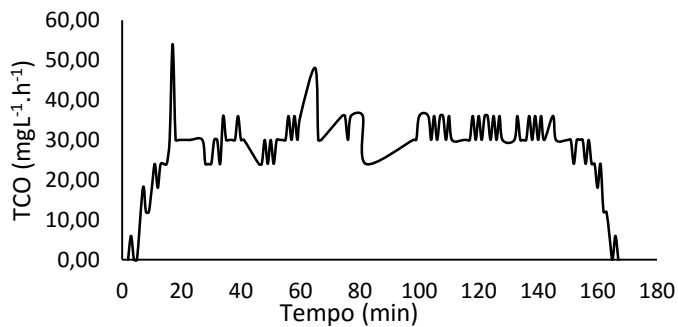


Figura C.8 – Ensaio com U1 em 29/01/2015

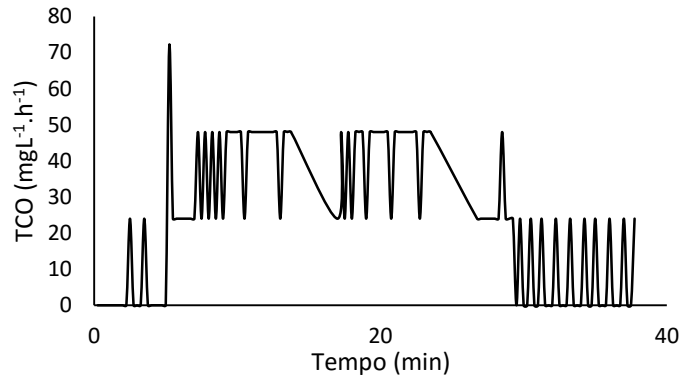


Figura C.9 – Ensaio com EB/LIX em 30/10/2014

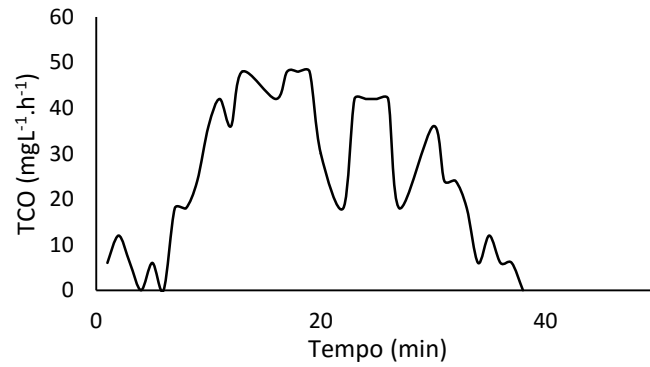


Figura C.10 – Ensaio com EB/LIX em 06/11/2014

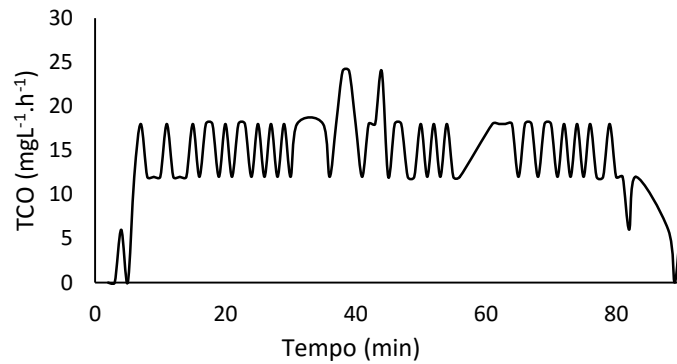


Figura C. 11 – Ensaio com EB/LIX em 13/11/2014

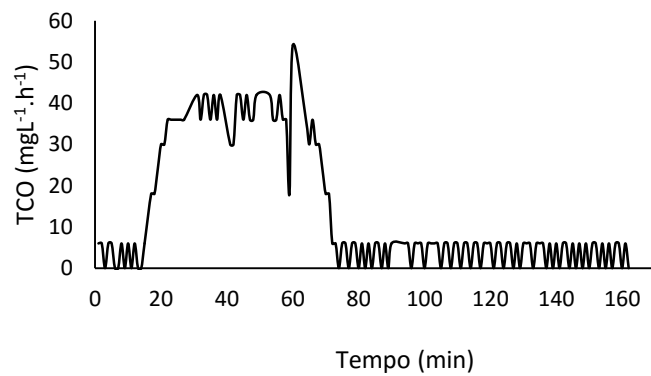


Figura C.12 – Ensaio com EB/LIX em 20/11/2014 (Ensaio longo)

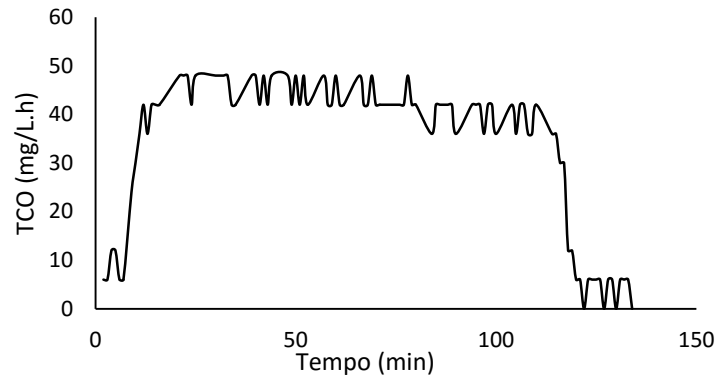


Figura C.13 – Ensaio com Lixiviado Bruto em 08/01/2015

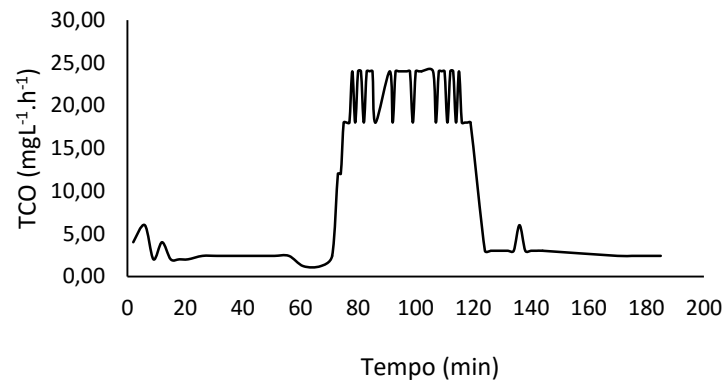


Figura C.14 – Ensaio com Esgoto Bruto em 04/12/2014