

FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

PÂMELA DE MEDEIROS ENGELMANN

**DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E DE PARÂMETROS FÍSICO-
QUÍMICOS PARA CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS PRÓXIMAS A UM ATERRO SANITÁRIO**

Porto Alegre
2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E DE
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA CONTROLE DE
CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS
PRÓXIMAS A UM ATERRO SANITÁRIO**

PÂMELA DE MEDEIROS ENGELMANN

ENGENHEIRA AGROINDUSTRIAL AGROQUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DETERMINAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E DE
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA CONTROLE DE
CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS
PRÓXIMAS A UM ATERRO SANITÁRIO**

PÂMELA DE MEDEIROS ENGELMANN

ENGENHEIRA AGROINDUSTRIAL AGROQUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOÃO MARCELO MEDINA KETZER

CO-ORIENTADOR: Dr. LUIZ FREDERICO RODRIGUES

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MONITORAMENTO AMBIENTAL DE UM ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO COMO PARÂMETRO ALTERNATIVO

CANDIDATA: PÂMELA DE MEDEIROS ENGELMANN

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.




DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - ORIENTADOR



DR. LUIZ FREDERICO RODRIGUES - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



**DR. FÁBIO FERREIRA GONÇALVES - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL - PPGQTA - FURG**



DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@puhrs.br

www.puhrs.br/feng

*“A menos que modifiquemos a
nossa maneira de pensar, não
seremos capazes de resolver
os problemas causados pela
forma como nos acostumamos
a ver o mundo”.*

(Albert

Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me motivaram e confiaram no meu potencial e a todos aqueles que sonharam comigo e tornaram-se parte deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Conrado e Márcia, por toda dedicação, amor e educação.

Ao meu namorado João Marcelo, por todo amor e ajuda que me ofereceu nessa etapa da minha vida.

Aos meus orientadores, João Marcelo Medina Ketzer e Luiz Frederico Rodrigues, por todos os ensinamentos, orientações, sugestões, dedicação, confiança depositada e empenho no desenvolvimento deste trabalho.

A Dr. Cristina Barbieri e ao Me. Adolpho Herbert Augustin por suas dicas, esclarecimento de dúvidas, paciência e ajuda.

Ao LAMAM, em especial a Clarissa e Flávio, pelo auxílio na saída de campo.

Aos técnicos Victor, Eduardo e Letícia o meu muito obrigada por todo o apoio.

Ao IPR (Instituto de Petróleo e Recursos Naturais) pelo acolhimento, auxílio financeiro e pelo espaço cedido para realização dos experimentos.

Aos colegas do IPR que acompanharam o desenvolvimento desse trabalho.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada, o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE QUADROS	10
LISTA DE ABREVEATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Disposição dos Resíduos Sólidos.....	17
3.2. Aterro Sanitário	20
3.3. Processo de Decomposição da Matéria Orgânica	24
3.4. Lixiviado ou Chorume.....	26
3.5. Problemas Ambientais Relacionados com a Contaminação das Águas Subterrâneas e Superficiais pelo Lixiviado	29
3.6. Parâmetros de Monitoramento de Águas Subterrâneas e Superficiais.....	32
3.7. Isótopos Estáveis como Parâmetro de Monitoramento Ambiental.....	35
3.7.1. Composição Isotópica do Carbono Inorgânico Dissolvido	37
3.7.2. Composição Isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido	42
3.7.3. Utilização de Isótopos Estáveis em Monitoramento Ambiental.....	43
3.7.4. Utilização de Isótopos Estáveis no Brasil.....	45
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	47
4.1. Artigo 1	49
4.2. Artigo 2.....	72
5. CONCLUSÕES	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO	118
8. TRABALHOS FUTUROS	119
ANEXO A	120

ANEXO B122
ANEXO C123
ANEXO D125
ANEXO E127

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação dos diferentes setores de um aterro sanitário (Assad, 2012).....	23
Figura 3.2. Fases de estabilização dos resíduos sólidos (modificado de Pohland and Harper, 1986).....	26
Figura 3.3. Relação entre pH e percentual de CO_2 "livre", HCO_3^- e CO_3^{2-} (Souza, 2010).....	38
Figura 3.4. Diagrama da evolução química do lixiviado (adaptado de Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Destino final dos resíduos sólidos coletados no Brasil por região (ABRELPE, 2014).	19
Tabela 3.2. Destino final dos resíduos sólidos coletados no Brasil (ABRELPE, 2009; ABRELPE, 2011; ABRELPE, 2013; ABRELPE, 2014).....	19
Tabela 3.3. Valores típicos e a faixa de variação dos parâmetros do lixiviado para as fases acetogênica e metanogênica de um aterro sanitário (Christensen et al., 2001).	27
Tabela 3.4. Composição do lixiviado com diferentes idades (CEMPRE, 2010).	28

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Descrição dos elementos de proteção ambiental (Castilhos et al., 2003; CEMPRE, 2010).....	24
Quadro 3.2. Abundância isotópica dos padrões utilizados para os cálculos dos valores de δ (Michener; Lajtha, 2008).	36
Quadro 3.3. Listagem histórica simplificada dos principais estudos realizados em aterros utilizando isótopos estáveis (Autor).....	45
Quadro 4.1. Resumo das técnicas utilizadas para caracterização das amostras.....	47

LISTA DE ABREVEATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DIC	Carbono Inorgânico Dissolvido (do inglês, <i>dissolved inorganic carbon</i>)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido (do inglês, <i>dissolved organic carbon</i>)
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
NBR	Norma Brasileira
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
POM	Matéria Orgânica Particulada (do inglês, <i>particulate organic matter</i>)
SVT	Sólidos Voláteis Totais
VMP	Valores Máximos Permitidos
δ	Razão isotópica relativa expressa em ‰

RESUMO

ENGELMANN, Pâmela de Medeiros. **Determinação de isótopos estáveis de carbono e de parâmetros físico-químicos para controle de contaminação em águas superficiais e subterrâneas próximas a um aterro sanitário.** Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

No Brasil, os aterros sanitários são única forma de deposição final de lixo permitida por lei. Porém, o lixiviado resultante do processo de decomposição da matéria orgânica tem uma composição complexa e pode causar contaminação das águas superficiais e subterrâneas da região. Assim, o monitoramento destas áreas é extremamente importante para a caracterização do lixiviado produzido e para evitar danos ao meio ambiente. O presente estudo teve como objetivo monitorar a área de um aterro sanitário utilizando parâmetros convencionais (metais, íons e parâmetros físico-químicos), isótopos estáveis do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) e do carbono orgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C-DOC}$) aliados a técnicas de análise multivariada. Foram caracterizadas amostras de lixiviado bruto, lixiviado das lagoas de estabilização, de águas subterrâneas e superficiais adjacentes ao aterro. Os parâmetros convencionais e alternativos, juntamente com a análise multivariada, mostraram que a célula de deposição de resíduos antiga (C3) encontra-se em um processo mais avançado de estabilização da matéria orgânica, provavelmente já na fase metanogênica. Os dados mostram que as lagoas de estabilização estão sendo eficientes, melhorando a qualidade do lixiviado. Os valores encontrados para metais alcalinos, nitrato e cloreto indicam contaminação em um dos poços de monitoramento de água subterrânea (PZ3) e, além disso, a jazida (BG1) presente ao lado do aterro apresenta variação quando comparadas aos brancos. Assim os dados da razão isotópica das águas subterrâneas e superficiais foram importantes para confirmar a presença de contaminação nos pontos PZ3 e BG1, uma vez que foi observado um enriquecimento isotópico da $\delta^{13}\text{C-DIC}$ nesses locais.

Palavras-Chaves: Aterro-sanitário, Monitoramento, Lixiviado, Águas, Parâmetro alternativo; Isótopos de carbono.

ABSTRACT

ENGELMANN, Pâmela de Medeiros. **Determination of stable carbon isotopes and physico-chemical parameters to control contamination in surface and groundwater near a sanitary landfill.** Porto Alegre. 2017. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In Brazil, landfills are the unic form of final waste disposal that being still permitted by law. However, the leachate produced during the organic matter decomposition process has a complex composition and can cause contamination of the surface and groundwater of the landfill region. Thus, the monitoring of these areas is extremely important for the characterization of the leachate produced and to avoid environmental damages. Thus, the present study had the objective of monitoring the area of a Brazilian landfill using conventional parameters (metals, anions, ammonia and physicochemical parameters), stable isotopes of dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) and dissolved organic carbon ($\delta^{13}\text{C-DOC}$) allied to multivariate analysis techniques. Samples of raw leachate, leachate of stabilization lagoons, groundwater and surface water adjacent to the landfill were characterized. The conventional and alternative parameters together with the multivariate analysis showed that old cell (C3) is in a more advanced process of stabilization of the organic matter, probably already in the methanogenic phase. The data show that the organic matter stabilization lagoons are being efficient, improving the quality of the leachate. The values found for alkali metals, nitrate and chloride indicate contamination in one of the groundwater monitoring wells (PZ3) and, moreover, the sand extraction area (BG1) present at the side of the landfill study also show variation when compared with local white. Thus, isotopic ratio data for groundwater and surface waters were important to confirm the presence of contamination at the PZ3 and BG1 sampling sites, since an isotopic enrichment of the $\delta^{13}\text{C-DIC}$ was observed at these sites.

Key-words: Landfill, Monitoring, Leachate, Water, Alternate parameter; Carbon Isotopes.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a produção de resíduos sólidos urbanos aumentou consideravelmente devido ao crescimento dos centros urbanos. Somente no Brasil foram gerados cerca de 74,8 milhões de toneladas de lixo em 2014 (ABRELPE, 2015). Como consequência, a disposição final do lixo tornou-se uma preocupação, pois a operação inadequada pode acarretar em severos danos ao meio ambiente.

A disposição em lixões, aterros controlados e aterros sanitários são as técnicas de eliminação final de resíduos mais conhecidas, porém, a acomodação em aterros sanitários é a única técnica ainda permitida por lei no Brasil (Brasil, 2010; Castilhos et al., 2003). Apesar desta técnica minimizar os efeitos da eliminação de resíduos, sabe-se que ela também pode originar danos ambientais provenientes do lixiviado produzido pelo processo de decomposição do lixo. A falta de critérios técnicos durante a implantação e a operação incorreta do aterro são os principais responsáveis pela geração dos riscos ambientais indesejáveis para um aterro sanitário (FEAM, 2006).

Dentre os danos ambientais ocasionados pode-se mencionar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas adjacentes ao aterro sanitário, a partir da infiltração do lixiviado pelo solo. O monitoramento da qualidade dos recursos hídricos torna-se extremamente importante na medida em que águas contaminadas ficam impedidas de serem utilizadas para o consumo humano.

O monitoramento tradicional implica em amostragem periódica das águas subterrâneas e de superfície em torno de um aterro para a determinação de indicadores químicos de contaminação (North; Frew; Peake, 2004). Porém, muitas vezes, a identificação de contaminação somente por meio de parâmetros químicos pode ser prejudicada pela existência de outras fontes potenciais de contaminação das águas locais próximas ao aterro, tais como: indústrias, plantações, cemitérios entre outras.

A utilização de isótopos estáveis de carbono apresenta grande potencial como parâmetros alternativos de controle de eventual interação entre o lixiviado de aterro e as águas adjacentes, visto que a assinatura isotópica de cada elemento é única. Além disso, os isótopos estáveis podem ser importantes ferramentas de avaliação e caracterização do estado de degradação de um aterro de resíduos sólidos urbanos.

Neste contexto, o presente estudo se propõe a utilizar isótopos estáveis de carbono como um parâmetro auxiliar na determinação de contaminação de águas adjacentes a um aterro sanitário, assim como avaliar o processo de decomposição dos resíduos presentes no aterro.

2. OBJETIVOS

Utilizar parâmetros físico-químicos e isótopos estáveis de carbono como ferramenta de controle de contaminação de águas adjacentes a um aterro sanitário localizado no litoral norte do Rio Grande do Sul.

2.1. Objetivos Específicos

- Caracterizar as águas subterrâneas e superficiais adjacentes ao aterro sanitário assim como o lixiviado utilizando a análise de isótopos estáveis de carbono e parâmetros físico-químicos;
- Correlacionar os valores isotópicos encontrados no lixiviado do aterro, bem como os parâmetros físico-químicos com os valores encontrados nas águas da região;
- Identificar a fase de decomposição dos resíduos sólidos das células de deposição dos resíduos do aterro sanitário a partir da caracterização do lixiviado produzido por parâmetros físico-químicos e isótopos estáveis de carbono;
- Aplicar técnicas de análise multivariada na interpretação integrada de dados físico-químicos e de isótopos estáveis de carbono.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Disposição dos Resíduos Sólidos

Nas últimas décadas, o crescimento populacional em áreas urbanas e o aumento do consumo de produtos industrializados têm aumentado a geração de resíduos sólidos (Lange et al., 2006). Os resíduos sólidos são definidos, pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), através da Norma Brasileira (NBR) 10004/2004, como:

Resíduos resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água. (ABNT, 2004, p.1).

O aumento da geração de resíduos consiste atualmente em um grave problema urbano, principalmente devido à escassez de áreas para deposição, altos custos de tratamento, bem como problemas de saneamento público e contaminação ambiental (Filho et al., 2011). Diante de tal problemática, a grande transformação necessária para solucionar o problema do lixo se inicia na conscientização ambiental da população, na necessidade de preservar os recursos naturais, de consumir produtos que tenham aspectos recicláveis e que acarretem o mínimo de danos ao meio ambiente e de realizar a separação dos resíduos gerados. Essa responsabilidade também deve se estender ao poder público através de ações e iniciativas que direcionem a sociedade a terem atitudes ambientalmente conscientes (Portella; Ribeiro, 2014).

Historicamente, existem três formas básicas para a disposição final de resíduos sólidos: lixão ou vazadouro a céu aberto, aterro controlado e aterro

sanitário (Castilhos et al., 2003). A disposição dos resíduos sólidos em lixões é altamente prejudicial ao meio ambiente, pois resultam da simples descarga do lixo a céu aberto. Os aterros controlados diferenciam-se dos lixões, apenas pelo fato do lixo não ficar exposto a céu aberto, pois diariamente o lixo é coberto com uma camada de terra. No entanto, ambas as práticas são consideradas inadequadas, pois além de causarem sérios danos ambientais, ainda podem provocar a poluição das águas subterrâneas e superficiais como consequência da infiltração do lixiviado¹ (IBGE, 2010).

Atualmente, além das formas básicas de disposição citadas também são utilizados sistemas modernos de tratamento que antecedem o método de disposição. Métodos tais como, incineração, compostagem (resíduos orgânicos), tratamento com micro-ondas, plasma-pirólise e reciclagem, são principalmente utilizados em países desenvolvidos com o objetivo de diminuir a utilização dos recursos naturais e a quantidade de resíduos dispostos no solo (Muñoz, 2002).

No entanto, quando se refere às formas básicas de disposição, os aterros sanitários representam a prática mais adequada do ponto de vista ambiental, além de apresentar baixos custos e flexibilidade operacional (IBGE, 2010). Esta prática é principalmente caracterizada por apresentar impermeabilização do solo, cobertura diária das células² e sistemas de coleta de gases e lixiviado (Santos, 2008).

Santos (2008) salienta que apesar dos aterros sanitários serem considerados a melhor solução para destinação final do lixo, os mesmos não estão sendo utilizados da forma correta. Pois deveria ser encaminhado para aterros apenas os materiais realmente classificados como lixo, ou seja, sem a possibilidade de reaproveitamento e/ou reciclagem, a fim de prolongar a vida útil do aterro, preservar os recursos naturais e reduzir o consumo de energia. Esse tipo de prática é bastante observada em países desenvolvidos com o objetivo de minimizar a quantidade de resíduos aterrados, principalmente devido à pouca disponibilidade de áreas próximas aos centros urbanos para construção de aterros sanitários (Lino, 2007).

¹ Lixiviado, também conhecido como chorume, consiste num líquido de cor escura e com mau cheiro proveniente da decomposição da matéria orgânica (ABNT, 1992).

² Célula consiste em uma cavidade construída junto ao solo para deposição dos resíduos (Monteiro et al., 2001).

De acordo com a ABRELPE (2014) a geração total de resíduos sólidos urbanos no Brasil no ano de 2014 foi de aproximadamente 78,6 milhões de toneladas, representando um aumento de 2,9% quando comparado ao ano de 2013. No entanto, deste total, 7 milhões de toneladas não foram coletadas e apresentaram destino ambiental e sanitário inadequados e o restante total foi destinado conforme disposto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Destino final dos resíduos sólidos coletados no Brasil por região (ABRELPE, 2014).

Região	Aterro Sanitário (%)	Aterro Controlado (%)	Lixão (%)
Norte	35,5	29,9	34,6
Nordeste	35,6	33,1	31,3
Centro Oeste	30,3	47,9	21,8
Sudeste	72,6	17,3	10,1
Sul	70,7	18,3	11,0
Brasil	58,4	24,2	17,4

Segundo os dados apresentados observa-se que dentre o volume total de resíduos coletados no Brasil, 41,6% ainda possui destino inadequado. Todavia, o Brasil pouco tem evoluído ao longo dos últimos anos no que se refere à destinação adequada dos resíduos sólidos, como pode-se observar na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Destino final dos resíduos sólidos coletados no Brasil (ABRELPE, 2009; ABRELPE, 2011; ABRELPE, 2013; ABRELPE, 2014).

Ano	Aterro Sanitário (%)	Aterro Controlado (%)	Lixão (%)
2008	54,8	20,0	25,2
2009	56,8	23,9	19,3
2010	57,6	24,3	18,1
2011	58,1	24,2	17,7
2012	58,0	24,2	17,8
2013	58,3	24,3	17,4
2014	58,4	24,2	17,4

Salienta-se que no ano de 2010 foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), a partir da Lei Federal nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. O PNRS exigia a partir da sua regulamentação, a elaboração de planos de resíduos sólidos

em âmbitos nacional, estadual e municipal que erradiquem os lixões, apresentem metas gradativas de redução, reutilização e reciclagem de resíduos sólidos, com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos encaminhados para disposição no solo. No entanto, observa-se, a partir dos dados da ABRELPE (2014), primeiro ano de pesquisa após o termino do prazo para implantação do PNRS, que as metas estão longe de serem atingidas. Principalmente pelo fato de que a quantidade de lixo produzida aumentou no último ano, e que 3.334 dos 5.570 municípios brasileiros ainda mantêm lixões em operação.

3.2. Aterro Sanitário

Comparando os métodos disponíveis para a disposição final dos resíduos sólidos urbanos, fica evidente que os aterros sanitários consistem na solução menos impactante, na medida em que é projetado de modo a impedir que os resíduos e seus derivados provoquem danos ao meio ambiente e o seu redor (Barros, 2013; Santos, 2008).

Em países como o Brasil, a disposição de resíduos sólidos em aterro sanitários é a forma mais utilizada em decorrência da disponibilidade de grandes áreas e de ser economicamente viável (Nascimento, 2001). Guimarães e Assis (2014) ressaltam ainda que, mesmo com o surgimento de novas tecnologias para o aproveitamento energético dos resíduos sólidos, em países em desenvolvimento como o Brasil, os aterros sanitários ainda consistem na alternativa mais viável do ponto de vista econômico.

De acordo com a ABNT NBR 8419/1992, aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos é definido como:

Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário. (ABNT, 1992, p.1).

Para Naime, Abreu e Abreu (2008) um aterro sanitário se baseia em técnicas sanitárias, como impermeabilização do solo, compactação e cobertura diária das

células de lixo, tratamento e coleta de gases e lixiviado, para evitar a existência de danos ambientais. Ou seja, impedir a contaminação dos lençóis freáticos, exalação do mau cheiro, proliferação de ratos e moscas, surgimento de doenças, entre outros aspectos negativos que possam estar relacionados com a presença do aterro sanitário em uma determinada região.

No Brasil, a PNRS estabelece que os resíduos sólidos devem apresentar disposição final adequada em aterros sanitários. No entanto, existe apenas diretrizes para regulamentar a disposição final dos resíduos sólidos em aterros sanitários, sem caráter de lei, na NBR 8.419/1992 e na NBR 13896/1997 (ABNT, 1992; ABNT, 1997). Em âmbito específico de aterros sanitários, existe apenas a Resolução N° 404 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 11 de novembro de 2008, que regula o licenciamento ambiental de aterros de pequeno porte.

Embora o aterro sanitário seja uma técnica simples, são necessários cuidados especiais e procedimentos específicos desde a escolha da área até a sua operação e monitoramento (FEAM, 2006). O projeto de construção de um aterro sanitário passa por várias etapas. A primeira consiste na realização de estudos preliminares, com o objetivo de levantar informações sobre a geração e composição dos resíduos para elaborar um diagnóstico do gerenciamento local dos resíduos (Elk, 2007; Monteiro et al., 2001)

Posteriormente é realizada a escolha da área mais adequada para a instalação do aterro, considerando aspectos técnicos, ambientais, operacionais e sociais (Elk, 2007; Monteiro et al., 2001). O local escolhido para implantação de um aterro sanitário deve apresentar solo homogêneo e impermeável e possuir profundidade adequada do lençol freático a fim de evitar danos ambientais ao meio (Castilhos et al., 2003). De acordo com Gomes et al. (2001) locais com lençol freático com profundidade de mais de 4 metros de profundidade são os mais adequados para instalação de aterros.

Existem diferentes métodos para a construção de um aterro sanitário, no entanto a escolha do método mais apropriado será influenciada por vários fatores. De acordo com Faria (2002) os fatores mais relevantes no momento da escolha consistem na topografia/geologia local, o nível do lençol freático, na disponibilidade de material para recobrimento próximo à área destinada ao aterro sanitário e da quantidade de resíduos a dispor.

Também é necessário apresentar, na concepção do projeto, a justificativa da escolha de cada um dos vários elementos que compõem um aterro sanitário, como a drenagem das águas superficiais, a impermeabilização da camada superior e inferior, a drenagem e o tratamento do lixiviado e gases, bem como o plano de monitoramento para avaliar o impacto causado pela obra, os métodos de operação do aterro e as sugestões de uso futuro da área após encerramento das atividades (Elk, 2007; Monteiro et al., 2001).

Após a elaboração do projeto e a devida aprovação deste por parte do órgão ambiental responsável, a partir da concessão da licença de instalação, é que se inicia a fase de instalação do aterro. Nesta fase, as atividades definidas na etapa no projeto são executadas. É nesse momento que é realizado a limpeza e isolamento da área, a construção das estruturas de apoio (portaria, vestiários), melhoria e/ou implantação de vias de acesso, terraplanagem, construção das trincheiras, sistemas de drenagem superficial, de drenagem de lixiviados e gases, impermeabilização do fundo e das laterais, poços de monitoramento e obras de infraestrutura para o sistema de tratamento de lixiviado (Castilhos et al., 2003).

É importante ressaltar que os aterros sanitários devem ser revestidos com um sistema abrangente de baixa permeabilidade, que limite a infiltração do lixiviado no solo circundante, quando a barreira geológica não ofereça de modo natural as condições exigidas (Defra, 2004; Nagendran et al., 2006). A NBR 13896 exige manto de solo homogêneo de 3,0 m de espessura com coeficiente de permeabilidade (K) igual à $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$. No entanto a proteção pode ser complementada com geomembrana sintéticas, normalmente utiliza-se geomembrana de polietileno de alta densidade, como material impermeabilizante para obter uma proteção equivalente (ABNT, 1997b).

A etapa seguinte consiste na operação do aterro, ou seja, no recebimento das cargas de lixo, que deverá obedecer a um plano operacional previamente elaborado (Monteiro et al., 2001). Salienta-se que a operação é uma etapa muito importante para tornar o aterro ambientalmente correto (Castilho et al., 2003).

Após o fechamento do aterro sanitário o monitoramento das águas subterrâneas, os sistemas de drenagem, de detecção de vazamento e de tratamento de lixiviado devem ser mantidos até a comprovação do término da geração de lixiviado. O mesmo é aplicado para o sistema de coleta de gases. O aterro ainda deverá receber uma camada final para evitar o surgimento dos vetores de doenças e

a percolação indevida de líquidos e gases. É necessária a realização da manutenção da cobertura a fim de corrigir possíveis rachaduras ou erosão (CEMPRE, 2010; ABNT, 1997b).

Na Figura 3.1, é possível observar os diferentes setores de um aterro sanitários desde o preparo do terreno, passando pela execução até a conclusão. Além disso, a Figura 3.1, apresenta os principais sistemas de segurança que devem estar presentes em um aterro para evitar danos ao meio ambiente. A base do aterro deve possuir uma camada de solo compactada e uma camada impermeabilizante (normalmente de polietileno de alta densidade) para evitar o vazamento de lixiviado e a contaminação do lençol freático. O aterro sanitário ainda deve possuir um sistema de drenagem de lixiviado para lagoas de estabilização ou estações de tratamento de lixiviado e um sistema de drenagem de gases produzidos durante a decomposição da matéria orgânica. Por fim, deve existir um sistema de drenagem de águas pluviais, para que não haja a infiltração da água da chuva e uma camada final de cobertura (normalmente de argila compactada). O Quadro 3.1 apresenta resumidamente cada elemento de proteção ambiental.

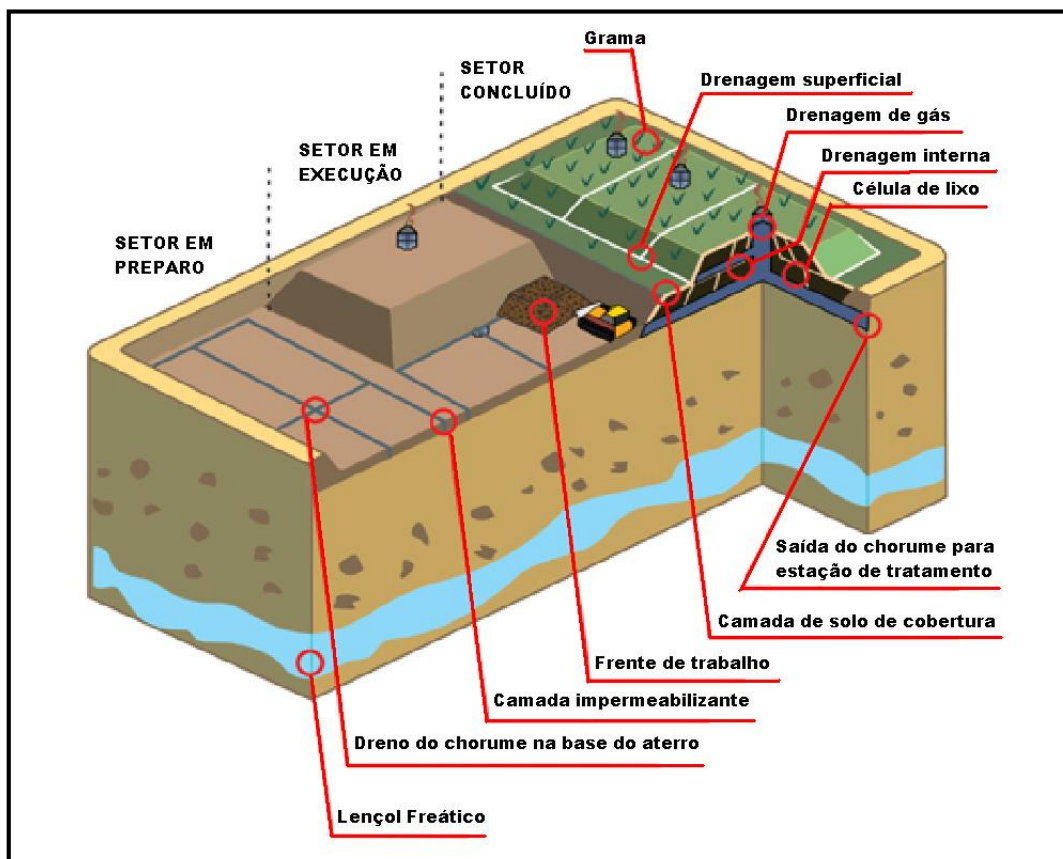


Figura 3.1. Representação dos diferentes setores de um aterro sanitário (Assad, 2012).

Quadro 3.1. Descrição dos elementos de proteção ambiental (Castilhos et al., 2003; CEMPRE, 2010).

Elemento de proteção	Função
Sistema de drenagem superficial	Evitar a entrada de água de escoamento superficial, a fim de diminuir o volume de lixiviado e prevenir a erosão.
Sistema de impermeabilização de fundo e de laterais	Evitar a contaminação do subsolo e aquíferos adjacentes pela migração de percolado e/ou biogás.
Sistema de cobertura dos resíduos	Proteger a superfície das células de lixo a fim de evitar a proliferação de vetores (ratos, moscas, mosquitos, baratas), diminuir a taxa de formação do lixiviado, reduzir a exalação de mau cheiro e ainda impedir a saída descontrolada de biogás.
Sistema de drenagem de lixiviados	Canalizar o lixiviado gerado para fora do sistema para o devido tratamento.
Sistema de tratamento de lixiviados	Tratar o lixiviado produzido a fim de adquirir os padrões permitidos para descarga em cursos de água.
Sistema de drenagem de gases	Drenar os gases provenientes da decomposição da matéria orgânica para evitar acúmulos de gás.
Sistema de tratamento de gases	Tratar os gases recolhidos antes de libera-los para atmosfera.
Sistemas de monitoramento	Permitir a detecção, em estágio inicial, dos impactos ambientais negativos provocados ao solo, ar e água bem como a população do entorno do aterro.

3.3. Processo de Decomposição da Matéria Orgânica

Quando o lixo é depositado em um aterro sanitário ocorre uma série de reações complexas durante a decomposição do lixo, sendo a degradação anaeróbia predominante (Pohland; Harper, 1986; Kjeldsen et al., 2002).

O processo de degradação dos compostos orgânicos e inorgânicos, presentes nos resíduos, é constituído por mecanismos biológicos e físico-químicos, catalisados pela presença de umidade nos resíduos e pelas águas que infiltram ou são recirculadas no aterro (Castilhos et al., 2003). Tais mecanismos convertem os resíduos sólidos em substâncias mais estáveis, através da atuação de organismos decompositores como: bactérias, arqueas metanogênicas, fungos, protozoários e algas (Fiore, 2004).

Ao longo do tempo foram desenvolvidos alguns modelos para descrever a sequencia de acontecimentos que se desenvolvem ao longo da vida útil de um aterro a fim de demonstrar as diferentes etapas até a sua estabilização. O primeiro modelo foi proposto por Farquhar e Rovers (1973), e apresentava quatro etapas que

focavam, somente, na produção de biogás. Rees (1980b) propôs a primeira modificação, a adição de uma quinta fase e levou em consideração, além das curvas de produção dos gases, curvas teóricas de degradação da celulose e dos ácidos graxos voláteis. O modelo mais recente, Figura 3.2, foi proposto por Pohland e Harper (1986) e é composto por cinco etapas, descritas a seguir, que avaliam a estabilização dos resíduos dispostos no aterro em relação ao tempo. A duração de cada uma das fases descritas depende de diversos fatores como o tamanho do aterro, a forma de gerenciamento, o tipo de resíduo depositado entre outros (Kawahigashi, 2012).

(I) Fase de ajustamento inicial

Consiste na primeira fase do processo e está associada à disposição recente de resíduos. Tem-se o início do acúmulo de umidade no interior do aterro e os compostos orgânicos biodegradáveis começam a sofrer degradação em condições aeróbias. Caracteriza-se pela curta duração e pelo consumo de oxigênio.

(II) Fase de transição

Consiste na transição do ambiente aeróbio para o anaeróbio. Observa-se uma tendência para condições redutoras, de acordo com a mudança dos aceptores de elétrons, de oxigênio para nitratos e sulfatos, e substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono. Ao final desta fase observam-se concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e ácidos graxos voláteis no lixiviado.

(III) Fase de formação de ácidos

A contínua hidrólise dos resíduos, seguida pela conversão microbiológica dos compostos orgânicos biodegradáveis, resulta na produção dos ácidos graxos voláteis em concentrações bastante elevadas. Uma diminuição do pH é nitidamente observada, o que diminui a solubilização de compostos inorgânicos. Há o consumo de nutrientes (nitrogênio e fósforo) em função do crescimento dos microrganismos associados à produção de ácidos e o alcance do valor máximo de DQO. Observa-se também o aparecimento do gás hidrogênio que vai afetar a natureza e o tipo de compostos que estão sendo formados.

(IV) Fase de fermentação

Consiste na fase de maior duração. Os ácidos intermediários são consumidos sendo convertidos a metano e dióxido de carbono. Com o consumo dos ácidos o pH deixa de ser controlado pelo tampão de ácidos voláteis e passa a ser controlado pelo tampão bicarbonato. A carga orgânica do lixiviado decresce e a produção de

gases aumenta proporcionalmente. O potencial de oxirredução do sistema encontra-se em valores baixos e há um importante consumo de nutrientes. Sulfatos e nitratos são reduzidos a sulfeto e amônia, respectivamente. Diminuição das concentrações de metais pesados no lixiviado por precipitação e complexação.

(V) Fase de maturação final

Nesta fase a concentração de substrato e nutrientes disponíveis torna-se limitante e a atividade microbiológica reduz significativamente. A produção de gases entra em queda acentuada e o lixiviado apresenta baixa carga orgânica. O oxigênio e espécies oxidadas podem lentamente começar a reaparecer, observando-se um correspondente aumento do potencial redox. A degradação da matéria orgânica resistente à biodegradação pode ocorrer lentamente e haver a formação de substâncias húmicas capazes de complexar e com isso novamente mobilizar metais pesados.

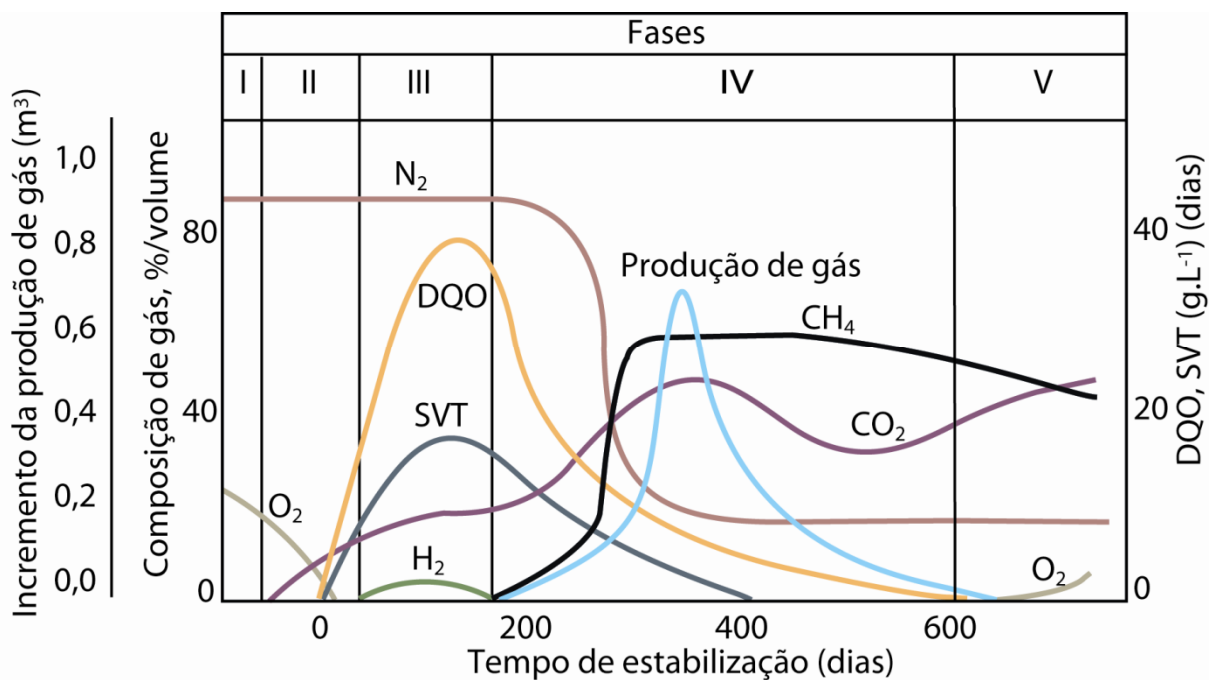


Figura 3.2. Fases de estabilização dos resíduos sólidos (modificado de Pohland and Harper, 1986).

3.4. Lixiviado ou Chorume

O lixiviado é um efluente complexo, pois é resultado da interação entre os processos de biodegradação da fração orgânica presente nos resíduos sólidos e a infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos

(Barros, 2013; Marques, 2010). Desta maneira, é muito difícil traçar a natureza exata do perfil desse líquido (Barros, 2013). Os principais fatores que influenciam nos processos de biodegradação dos resíduos consistem na composição dos resíduos, idade do aterro, granulometria, umidade, peso específico e grau de compactação dos resíduos, aspectos quantitativos e qualitativos de nutrientes, pH e temperatura dos líquidos presentes no aterro (Parker, 1983).

Segundo Christensen et al. (2001), o lixiviado pode ser caracterizado como uma solução composta por quatro frações de poluentes principais: (I) matéria orgânica dissolvida; (II) macrocomponentes inorgânicos (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-); (III) metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) e (IV) compostos orgânicos xenobióticos provenientes de produtos químicos domésticos ou industriais. Outros elementos, como B, As, Se, Ba, Li, Hg e Co, também podem ser encontrados no lixiviado de aterros sanitários porém em concentrações menores.

A composição do lixiviado se altera, dependendo bastante da fase de decomposição em que se encontra o aterro sanitário (CEMPRE, 2010). Essa variação na composição depende principalmente da fase do processo de decomposição do lixo e da idade do aterro conforme pode ser observado na Tabela 3.3 e Tabela 3.4.

Tabela 3.3. Valores típicos e a faixa de variação dos parâmetros do lixiviado para as fases acetogênica e metanogênica de um aterro sanitário (Christensen et al., 2001).

Parâmetros (mg.L^{-1}) ^a	Fase Acetogênica		Fase Metanogênica	
	Típico	Varição	Típico	Varição
pH	6,1	4,4-7,5	8	7,5-9
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	13.000	4.000-40.000	180	20-550
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	22.000	6.000-60.000	3000	500-4.500
DBO/DQO	0,58	-	0,06	-
Sulfato	500	70-1.750	80	10-420
Cálcio	1.200	10-2.500	60	20-600
Magnésio	470	50-1.150	180	40-350
Ferro	780	20-2.100	15	3-280
Manganês	25	0,3-65	0,7	0,03-45
Zinco	5	0,1-120	0,6	0,03-4
Estrôncio	7	0,5-15	1	0,3-7

^a Exceto pH e DBO/DQO, que não tem unidade.

Tabela 3.4. Composição do lixiviado com diferentes idades (CEMPRE, 2010).

Parâmetros (mg.L ⁻¹) ^a	Idade do Aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	7.500-28.000	4.000	80
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	10.000-40.000	8.000	400
pH	5,2-6,4	6,3	-
Sólidos Dissolvidos Totais	10.000-14.000	6.794	1.200
Sólidos Solúveis Totais	100-700	-	-
Condutividade elétrica	600-9.000	-	-
Alcalinidade	800-4.000	5.810	2.250
Dureza	3.500-5.000	2.200	540
Fósforo total	25-35	12	8
Ortofosfato	23-33	-	-
Nitrogênio amoniacal	56-482	-	-
Nitrato	0,2-0,8	0,5	1,6
Cálcio	900-1.700	308	109
Cloro	600-800	1.330	70
Sódio	450-500	810	34
Potássio	295-310	610	39
Sulfato	400-650	2	2
Manganês	75-125	0,06	0,06
Magnésio	160-250	450	90
Ferro	210-325	6,3	0,6
Zinco	10-30	0,4	0,1
Cobre	-	<0,5	<0,5
Cádmio	-	<0,05	<0,05
Chumbo	-	0,5	1

^a Exceto pH, que não tem unidade, e condutividade, que é expressa em microhms.

A percolação das águas de chuva através da massa de resíduos arrasta consigo o lixiviado, bem como outros materiais em solução ou suspensão, constituindo-se nos chamados líquidos percolados dos aterros (CETESB, 1997). Para Renou et al. (2008) e Ferreira (2010) o volume de lixiviado produzido e as suas características variam consideravelmente ao longo da vida do aterro. Desta forma, lixiviado proveniente de um aterro com menos tempo de operação é bem diferente do oriundo de um aterro mais antigo. De acordo com Barros (2013), os aterros mais jovens produzem lixiviados com concentrações mais elevadas de matéria orgânica (DQO na faixa de 30.000 mg.L⁻¹) e possuem maior grau de biodegradabilidade.

Desta forma, o manejo e o tratamento do lixiviado dos aterros sanitários devem ser realizados corretamente, pois como visto anteriormente, o lixiviado é composto por substâncias altamente solúveis e tóxicas que podem causar prejuízos

ao solo e as águas superficiais e subterrâneas, e a sua destinação inadequada traz problemas de ordem sanitária, econômica e estética (Marques, 2010; Labanowski; Pallier; Feuillade-Cathalifaud, 2010; Maia, 2012).

O tratamento do lixiviado consiste num dos maiores desafios do gerenciamento de aterros sanitários, pois se trata de um efluente com alta heterogeneidade e composição variada ao longo do tempo. Existem várias técnicas para o tratamento do lixiviado, entre elas o tratamento biológico (processos aeróbios, anaeróbios e facultativos) e o tratamento físico e químico (coagulação, floculação, sedimentação, processos oxidativos químicos avançados, separação por membrana, adsorção) (Kawahigashi, 2012).

Por ser considerado um efluente, o lixiviado oriundo de aterros sanitários somente poderá ser lançado diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos na Resolução Nº 430 do CONAMA, de 13 de maio de 2011. Tal resolução apresenta os parâmetros orgânicos e inorgânicos de lançamento de efluentes (Anexo A).

Porém, no caso do lixiviado ser destinado a sistemas de tratamento de esgotos sanitários, é necessário obedecer a condições de lançamento distintas (Anexo B), também presentes no Brasil (2011). No entanto, é de responsabilidade do órgão ambiental competente indicar quais dos parâmetros devem ser atendidos, pois os parâmetros monitorados irão variar de acordo com as características de cada lixiviado.

3.5. Problemas Ambientais Relacionados com a Contaminação das Águas Subterrâneas e Superficiais pelo Lixiviado

O problema ambiental mais significativo de um aterro sanitário é a contaminação das águas superficiais e subterrâneas do entorno pelo lixiviado. A escala desta ameaça depende de muitos fatores, como da concentração e da toxicidade dos contaminantes presentes no lixiviado, do tipo e da permeabilidade das camadas geológicas, da profundidade do lençol freático e da impermeabilização do aterro (North; Frew; Peake, 2004; Ademerli, 2011; CEMPRE, 2010).

Como citado anteriormente, o lixiviado é altamente poluente, podendo conter altas concentrações de metais pesados, sólidos suspensos, sais, amônia e compostos orgânicos originados da degradação de substâncias que são

metabolizadas (carboidratos, proteínas e gorduras). Essas substâncias podem escoar e alcançar as águas superficiais ou até mesmo infiltrar-se no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e seus usos potenciais (Sisinno; Moreira, 1996; Fernandez; Puchulu; Georgieff, 2014).

As águas superficiais (rios, áreas alagadas, mar, nascentes) contaminadas com lixiviado causam danos à flora e a fauna, levando à impactos no meio aquático com quebra do ciclo vital das espécies. Já as águas subterrâneas contaminadas, impedem que essas sejam usadas para o abastecimento humano. Fernandez, Pochulu e Geogigieff (2014) em seus estudos relatam que águas contaminadas com lixiviado apresentam concentrações maiores de sulfeto, metano, íons, nitrogênio orgânico, amônia, ferro, manganês, zinco e carbono orgânico.

De acordo com o Relatório 2014 de Áreas contaminadas e reabilitadas, divulgado recentemente pela CETESB, 3% das áreas contaminadas no Estado de São Paulo foram impactadas pela disposição inadequada de resíduos e pelo inadequado gerenciamento dos mesmos. Nota-se que a contaminação do solo provavelmente irá afetar as águas superficiais e subterrâneas através da percolação do lixiviado. Sendo assim, estudos para detecção de metais pesados no lixiviado e nas águas do entorno dos aterros sanitários são bastante importante.

Os metais pesados consistem em uma classe de poluente muito importante de serem estudados visto que todas as formas de vida podem ser afetadas pela presença desses metais. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, porém requerem baixas concentrações, pois quando em altas concentrações podem tornar-se tóxicas aos sistemas biológicos por apresentarem características bioacumulativas no organismo (Kemerich, 2014).

Outro poluente bastante encontrado no lixiviado e que merece atenção é a amônia, pelo seu potencial tóxico. Concentrações consideráveis de nitrogênio na forma amoniacal em ambientes aquáticos são tóxicas para organismos, porém a forma mais tóxica é a amônia não ionizada (NH_3), pois essa interage com o sistema nervoso dos organismos vertebrados, como os peixes. Além disso, o excesso de nitrogênio na água em forma de nutriente pode provocar a eutrofização. Esse fenômeno é fatal para os peixes e a vida aquática e ainda consiste num obstáculo para a desinfecção das águas para abastecimento (Kim et al., 2005; Brito-Pelegrini et al., 2009).

Os fenóis também são outra classe de poluentes encontrados no lixiviado. Esses compostos são tóxicos para os peixes em concentrações acima de 2 mg.L^{-1} e ainda conferem gosto na carne de peixe mesmo em concentrações abaixo do nível tóxico. Além disso, os fenóis também possuem DBO relativamente alta e, portanto, em concentração elevada podem comprometer a concentração de oxigênio em um corpo receptor (Goudar; Ganji; Pujar, 2000; Wilberg; Rubio, 2003).

A cor do lixiviado é oriunda da presença de matéria orgânica decomposta, especialmente as substâncias húmicas provenientes da decomposição das plantas e resíduos de animais (Santos; Rezende, 2002). Quando o lixiviado com elevada coloração é descarregado num corpo d'água, esse interfere nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios, provocando alterações na biota aquática (Brito-Pelegriani; Pelegriani; Paterniani, 2007).

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos que investigam o lixiviados de aterros sanitários e os problemas ambientais relacionados com a contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Em um desses trabalhos Mor et al. (2006) estudou o lixiviado proveniente de um aterro sanitário da cidade de Deli na Índia. O trabalho mostrou que o lixiviado do aterro sanitário apresenta alta condutividade elétrica ($24500 \mu\text{S.cm}^{-1}$), sólidos dissolvidos totais (27956 mg.L^{-1}), DBO (19000 mg.L^{-1}), DQO (27200 mg.L^{-1}), NH_4^+ (2675 mg.L^{-1}), NO_3^- (380 mg.L^{-1}), Si (326 mg.L^{-1}) e Fe (70.62 mg.L^{-1}). Assim, o lixiviado apresentou grande potencial poluidor e indicou concentrações moderadamente elevadas de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , fenol, Fe, Zn e DQO nas águas locais.

Outro estudo realizado no Egito, na cidade de Alexandria, avaliou os impactos ambientais associados à deposição de resíduos sólidos, a qualidade dos lixiviado e das águas subterrâneas junto ao aterro sanitário. Os resultados das análises confirmaram que o lixiviado apresenta características altamente variáveis e apresenta altos níveis de Cl^- (11387 mg.L^{-1}), condutividade elétrica ($41637 \mu\text{S.cm}^{-1}$), sólidos dissolvidos totais (30083 mg.L^{-1}), Fe ($6,3 \text{ mg.L}^{-1}$), Mn ($0,84 \text{ mg.L}^{-1}$) e Zn ($0,75 \text{ mg.L}^{-1}$). No entanto, embora o lixiviado do aterro apresente altos teores de substâncias orgânicas e inorgânicas as águas subterrâneas locais não apresentaram contaminação grave apesar de alguns parâmetros como condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais, Cl^- , SO_4^{2-} , Mn e Fe estarem alterados (El-Salam; Abu-Zuid, 2015).

Em estudo semelhante realizado por Abdelwaheb, Moncef e Hamed (2012) na cidade de Tunes na Tunísia, os pesquisadores investigaram a qualidade do lixiviado e o nível de contaminação das águas superficiais e subterrâneas próximas a um aterro sanitário. O lixiviado apresentou alta condutividade elétrica ($39650 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), DQO ($21480 \text{ mg de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($21780 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Cr ($1,17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). No entanto o estudo apontou um mínimo impacto sobre as águas subterrâneas e superficiais do local.

Nagarajan, Thirumalaisamy e Lakshumanan (2012) também realizaram um estudo similar caracterizando o lixiviado de um aterro sanitário da cidade de Erode na Índia e os impactos provocados nas águas subterrâneas. O lixiviado mostrou altas concentrações de DBO ($15691 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), DQO ($23900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NH_4^+ ($2231 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), NO_3^- ($352 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Fe ($58,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e fenol ($316 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Verificou-se no estudo que as concentrações de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , condutividade elétrica, Na e Fe nas águas subterrâneas próximas ao aterro apresentavam níveis consideráveis, o que indica que a qualidade da água subterrânea local está a ser afetada pela percolação dos lixiviados.

3.6. Parâmetros de Monitoramento de Águas Subterrâneas e Superficiais

O sistema de monitoramento pode ser definido como um conjunto de medidas adotadas para avaliar os impactos e riscos ambientais que podem estar relacionados à presença do aterro sanitário, assim como verificar a real eficácia dos sistemas de proteção ambiental e permitir a detecção dos impactos em estágio inicial (Loureiro, 2005; CEMPRE, 2010).

O principal sistema de controle ambiental consiste no monitoramento dos mananciais de águas superficiais e subterrâneas, através do rastreamento dos líquidos percolados. O monitoramento é realizado a partir da coleta de amostras a montante e jusante do aterro, a fim de estabelecer comparações entre as características das mesmas, pois o poço de monitoramento localizado a montante do sistema de disposição de resíduos fornece os valores naturais para a área em estudo (Castilhos et al., 2003; CEMPRE, 2010).

O monitoramento das águas subterrâneas deve ser efetuado a partir da instalação de poços, piezômetros e pluviômetros, medidores de deslocamentos horizontais e verticais, medidores de vazão, e análises físico-químicas e biológicas

(Loureiro, 2005). A NBR 13895 (ABNT, 1997a), que trata dos procedimentos para construção dos poços de monitoramento e amostragem, exige a existência de no mínimo quatro poços de monitoramento, um a montante e três a jusante no sentido do fluxo de escoamento preferencial do lençol freático, com diâmetro mínimo de quatro polegadas e revestimento na parte superior. A amostragem deve ser realizada na parte mais alta do aquífero, de forma que as amostras retiradas representem a qualidade da água existente no aquífero mais alto.

O monitoramento de águas superficiais é apenas realizado quando existe na área de influência direta do aterro afloramento de água do subsolo (nascentes, olhos d'água, vertentes, minas) ou mananciais hídricos superficiais (rios, córregos, represas, lagos) (Castilhos et al., 2003).

O monitoramento ambiental deve contemplar toda a vida útil do aterro, ou seja, incluir as etapas de implantação, operação e pós-encerramento. Na etapa de implantação de um aterro, o monitoramento da qualidade das águas do subsolo e superficiais visa conhecer a qualidade das águas antes do início da disposição de resíduos no aterro. Ou seja, permite o estabelecimento de valores de *background* para os parâmetros monitorados que servirão de base para comparações futuras (Castilhos et al., 2003).

Durante a operação do aterro, o monitoramento permite acompanhar a evolução do processo de degradação do lixo, assim como identificar pontos de contaminação através da comparação com os valores de *background* (Castilhos et al., 2003).

Enquanto que após o término das atividades de disposição de resíduos, o monitoramento tem por objetivo acompanhar o desempenho dos sistemas de proteção ambiental e garantir a segurança e a integridade do sistema (Castilhos et al., 2003). O monitoramento deve ser realizado por um período de 20 anos após o fechamento, no entanto esse período pode ser reduzido, caso constatado o término na geração de lixiviado, ou ampliando, caso acredite-se ser necessário (ABNT, 1997b).

A qualidade da água é dependente de seus parâmetros físicos, químicos e biológicos. De acordo com recomendações da NBR 13896 (ABNT, 1997b) a qualidade da água subterrânea na área de influência dos aterros sanitários deve atender aos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação vigente. A Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011) estabelece os condições

necessárias para o consumo humano, enquanto que a Resolução N° 396 do CONAMA (Brasil, 2008) estabelece parâmetros necessários para o enquadramento da água subterrânea em quatro categorias distintas, entre elas o consumo humano (Anexo C).

A Resolução N° 396 do CONAMA (Brasil, 2008) classifica as águas subterrâneas em 6 classes distintas. Os parâmetros a serem selecionados para subsidiar a proposta de enquadramento das águas subterrâneas em classes deverão ser escolhidos em função dos usos preponderantes, das características hidrogeológicas, hidrogeoquímicas, das fontes de poluição e outros critérios técnicos definidos pelo órgão competente.

As águas superficiais devem seguir os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução N° 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005 (Anexo D). Essa resolução classifica as águas doces, salobras e salinas em treze classes de qualidade e apresenta os principais parâmetros e condições exigidas para cada classe de água doce.

Os programas de monitoramento convencionais envolvem amostragem periódica das águas subterrâneas e superficiais próximas do aterro e medição de parâmetros físico-químicos (North; Frew; Hale, 2006). Porém não é possível generalizar uma lista de parâmetros que devem ser avaliados em um aterro sanitário, pois a definição dos parâmetros é realizada pelo órgão de controle ambiental e está relacionada à qualidade e à quantidade dos resíduos destinados ao sistema e à concepção do projeto (Castilhos et al., 2003).

Mas muitas vezes os parâmetros convencionais de monitoramento, apresentam limitações na detecção de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, principalmente em ambientes onde os níveis de alguns indicadores químicos, tais como, metais, cloreto e amônia já apresentam alterações (North; Frew; Hale, 2006). Além disso, frequentemente é difícil identificar a fonte de contaminação, pois em um ambiente pode existir várias fontes potenciais. Portanto, é necessário outro tipo de parâmetro de monitoramento capaz de suprir essa deficiência apresentada pelos parâmetros convencionais (Benbow; Frew; Hayman, 2008). A utilização de isótopos estáveis, como ferramenta de monitoramento ambiental, vem apresentando bons resultados. Pois, consiste numa alternativa viável e capaz de suprir as deficiências dos parâmetros convencionais de controle das interferências do lixiviado sobre as águas adjacentes (Tazioli; Tazioli, 2005).

3.7. Isótopos Estáveis como Parâmetro de Monitoramento Ambiental

Os isótopos estáveis são assim denominados por não alterarem a massa ao longo de sua existência, ao contrário dos chamados instáveis, que, por sua vez, mudam suas massas por emissão de energia ou partículas subatômicas (Martinelli et al., 2009). Na natureza, os elementos são misturas dos seus isótopos com diferentes porcentagens em massa. Por exemplo, o carbono possui dois isótopos naturais: o ^{12}C e o ^{13}C , mas a abundância desses isótopos na natureza é diferente, uma vez que a ocorrência do ^{12}C é de aproximadamente 99% e do ^{13}C de 1% (Furuya et al., 2002).

No entanto, a taxa dos isótopos estáveis de um dado elemento pode variar como resultado do fracionamento durante processos físicos, químicos e biológicos (Caxito; Silva, 2015). Normalmente os isótopos com menor massa atômica, são mais abundantes, enquanto que os isótopos com maior massa atômica são mais raros (Martinelli et al., 2009).

A razão isotópica (R) de um dado elemento é expressa pela relação entre o isótopo raro e o isótopo mais abundante (Martinelli et al., 2009). No entanto, a diferença isotópica entre os vários materiais é extremamente pequena e por isso, a razão isotópica (δ) é expressa em relação a um padrão internacionalmente conhecido em partes por mil (‰), conforme mostra a Equação 3.1 (Michener; Lajtha, 2008).

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.1)$$

Onde δ = razão isotópica relativa de uma amostra, R_{amostra} = razão isotópica medida na amostra e $R_{\text{padrão}}$ = razão isotópica de um padrão internacional. O Quadro 3.2 apresenta a abundância isotópica dos padrões mais utilizados para os principais isótopos utilizados em estudos ambientais.

O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se nos efeitos do fracionamento isotópico, ou seja, nos efeitos dos processos que causam mudanças nas abundâncias naturais dos isótopos (Martinelli et al., 2009; Pereira; Benedito, 2007). O fracionamento isotópico ocorre na natureza e é decorrente de reações

físico-químicas e/ou biológicas, que promovem o enriquecimento ou empobrecimento do isótopo pesado da amostra em estudo (Caxito; Silva, 2015).

Quadro 3.2. Abundância isotópica dos padrões utilizados para os cálculos dos valores de δ (Michener; Lajtha, 2008).

Elemento	Padrão	R
Hidrogênio	Viena Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0,00015576
Carbono	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)	0,0112372
Oxigênio	Viena Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	0,0020052
Nitrogênio	Nitrogênio Atmosférico	0,0036765

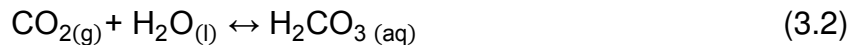
A análise de isótopos estáveis é uma forma de distinguir as fontes de contaminação na medida em que a composição isotópica de uma substância é única permitindo que substâncias quimicamente idênticas possam ser distinguidas (Benbow; Frew; Hayman, 2008; Tazioli; Tazioli, 2005). Essa técnica, juntamente com dados convencionais, permite obter informações que não são acessíveis por outros métodos ou são difíceis de serem obtidas (Santos et al., 2010).

A aplicação das metodologias isotópicas demonstra eficácia na avaliação da dispersão do lixiviado nas zonas vizinhas ao aterro, permitindo assim a identificação de contaminação por parte do mesmo (North; Frew; Peake, 2004; Benbow; Frew; Hayman, 2008; Piero; Brunella; Giovanni, 2012; Porowska, 2015). Os marcadores mais comumente utilizados em estudos de interações entre o lixiviado e as águas que circulam as zonas do aterro são os isótopos estáveis da água (oxigênio e hidrogênio), do carbono inorgânico dissolvido (DIC – do inglês *dissolved inorganic carbon*) e do carbono orgânico dissolvido (DOC – do inglês *dissolved organic carbon*) (Haarstad; Maehlum, 2013).

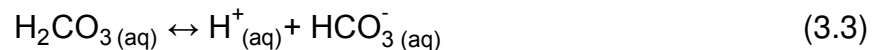
Uma fácil detecção de contaminação de águas subterrâneas e a determinação das fontes de contaminação são muito importantes principalmente no que diz respeito a questões legais associados à poluição das águas. Aterros são áreas frequentemente localizadas onde existem outras fontes de contaminações, tais como, disposição de resíduos perigosos, indústrias químicas, tratamento de esgoto (Hackley; Liu; Coleman, 1996). No entanto, locais onde existam mais de uma fonte potencial de contaminação é necessário determinar a assinatura isotópica de todas as fontes a fim de identificar qual das fontes possui maior efeito sobre a área estudada.

3.7.1. Composição Isotópica do Carbono Inorgânico Dissolvido

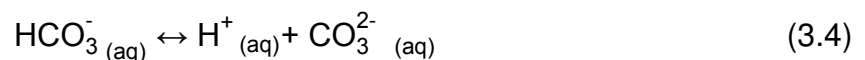
O CO_2 , presente em ambientes aquáticos, normalmente está combinado com outros compostos, no qual a própria molécula de água é o composto que mais facilmente reage com o CO_2 . Após o CO_2 se difundir no meio aquoso, ocorre a reação com a água, conforme mostrado na Equação 3.2, para formar o ácido carbônico (Esteves, 1998).



No entanto, o ácido carbônico é um ácido fraco, e logo após sua formação sofre uma primeira dissociação, formando íons de hidrogênio e bicarbonato, conforme consta na Equação 3.3 (Esteves, 1998).



A segunda dissociação dos íons bicarbonato, conforme mostra a Equação 3.4 ocorre formando íons de hidrogênio e carbonato (Esteves, 1998).



Sendo assim, o carbono inorgânico presente na água pode ocorrer em três formas principais: ácido carbônico (H_2CO_3), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Conforme apresentado pela Figura 3.3, observa-se que a forma dominante de como o carbono inorgânico está presente na água está fundamentalmente relacionada com o pH do meio (Esteves, 1998).

Desta forma, a concentração de DIC nas águas superficiais é controlada pela entrada e saída de carbono, por mudanças da biogeoquímica do carbono do sistema fluvial e por parâmetros químicos da água, como o pH (Atekwana; Krishnamurthy, 1998).

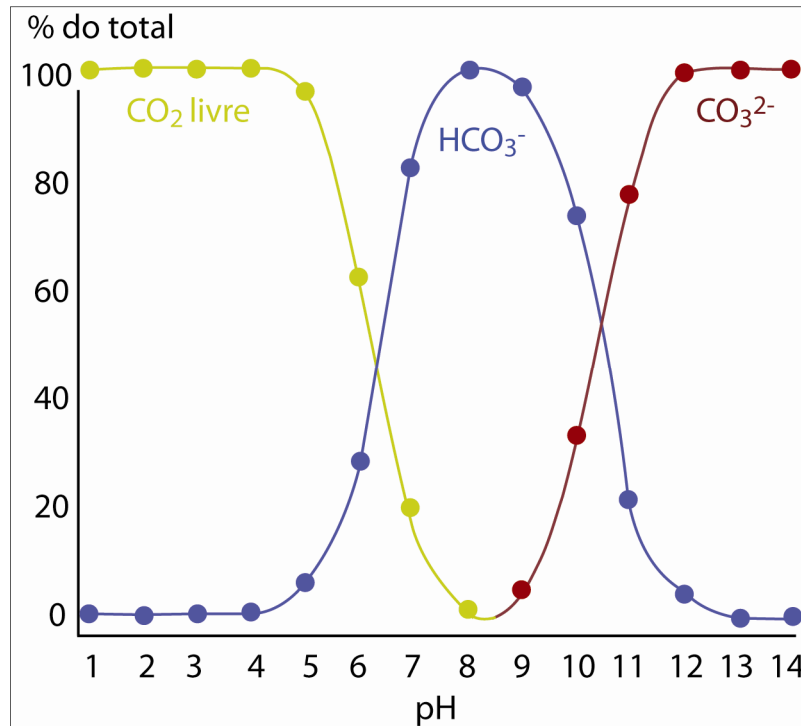


Figura 3.3. Relação entre pH e percentual de CO₂ "livre", HCO₃⁻ e CO₃²⁻ (Souza, 2010).

A evolução do $\delta^{13}\text{C-DIC}$ no lixiviado é afetada por uma série de processos físicos, químicos e biológicos. Seis mecanismos foram identificados por Walsh, LaFleur e Bopp (1993) como contribuintes de carbono e capazes de influenciar a composição isotópica do carbono do DIC no lixiviado de aterros. Sendo eles: (I) introdução de CO₂ atmosférico através da difusão ou infiltração de precipitação contendo CO₂ atmosférico dissolvido; (II) dissolução de minerais carbonáticos; (III) geração de CO₂ durante a mineralização da matéria orgânica presente nos resíduos; (IV) geração de DIC durante a degradação não metanogênica dos resíduos, incluindo a redução de sulfato; (V) produção de CO₂ durante a fermentação e (VI) redução de CO₂ por hidrogênio.

(I) Introdução de CO₂ atmosférico através da difusão ou infiltração de água da chuva contendo CO₂ atmosférico dissolvido

A $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ na atmosfera é homogênea e se aproxima de -7‰ (empobrecida em ¹²C) (Kieling, 1961). A entrada de água da chuva em aterros apresenta pouca influência no DIC total e o $\delta^{13}\text{C-DIC}$ pode variar de 0‰ em pH neutro (predominantemente HCO₃⁻) a -7‰ em pH mais baixo (predominantemente H₂CO₃). Isso ocorre, pois a quantidade de carbono presente na água da chuva é muito menor que a quantidade presente na matéria orgânica. Devido ao baixo DIC total presente

na precipitação, o ^{13}C -DIC do lixiviado irá assumir rapidamente as características isotópicas transmitidas por outras fontes de DIC existentes no interior do aterro. A importância do CO_2 atmosférico na composição isotópica do carbono do DIC é reduzida à medida que aumenta a profundidade dos aterros (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

(II) Dissolução de minerais carbonáticos

Os minerais carbonáticos não são considerados componentes significativos em fluxos de resíduos urbanos. No entanto, resíduos da construção civil podem ser fontes de carbono inorgânico, pois consistem em resíduos de calcário que podem sofrer a dissolução dentro do aterro. É esperado que materiais carbonáticos dispostos em aterro possuíssem composição isotópica de carbono em aproximadamente 0‰ (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

(III) Geração de CO_2 durante a mineralização da matéria orgânica dos resíduos

O oxigênio existente em aterros pode ser oriundo de oxigênio presente no próprio lixo enterrado, de difusão ou de infiltração de água meteórica saturada em oxigênio. Durante a mineralização aeróbica da matéria orgânica não ocorre o fracionamento isotópico do carbono e o $\delta^{13}\text{C}$ -DIC liberado por esse mecanismo será semelhante à composição isotópica do carbono presente nos resíduos. A composição isotópica da matéria orgânica dos resíduos sólidos terá uma variação dependo das características dos resíduos dispostos no aterro. No entanto, na maioria dos casos o carbono orgânico presente em aterros é oriundo de material vegetal terrestre. Considerando que a composição isotópica da matéria vegetal terrestre normalmente varia entre -26 e -28‰, pode-se considerar que o $\delta^{13}\text{C}$ -DIC liberado pela mineralização aeróbica dos resíduos terá um valor de aproximadamente -24‰ (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

(IV) Geração de DIC durante a degradação não metanogênica dos resíduos, incluindo a redução de sulfato

O fracionamento isotópico do carbono não está associado com a redução de sulfato, pois em águas continentais o sulfato está presente em baixas concentrações. O DIC produzido por esse mecanismo será semelhante à composição isotópica do carbono presente nos resíduos. Desta forma, o DIC liberado pela redução de sulfato provavelmente estará próximo de -24‰ (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

(V) e (VI) Produção microbiana de CO₂ durante a fermentação e redução de CO₂ por hidrogênio

O metano natural é formado principalmente por dois processos: decomposição térmica de matéria orgânica e decomposição microbiana da matéria orgânica (Hackley; Liu; Coleman, 1996). No que se refere, a produção de metano a partir da decomposição microbiana da matéria orgânica, observa-se dois caminhos preferenciais: fermentação de acetato e outros compostos orgânicos simples, e redução de CO₂ por hidrogênio. As alternativas de produção de metano citadas podem ser observadas por meio das Equações 3.5 e 3.6 (Hackley; Liu; Coleman, 1996).



A composição isotópica do carbono do DIC no lixiviado pode ser afetada por qualquer uma das reações através da transferência de carbono entre o CO₂ gasoso, CO₂ aquoso, ácido carbônico, bicarbonato e carbonato. A Equação 3.5. produz CO₂ enriquecido em ¹³C, sendo que a medida que a reação prossegue o δ¹³C-DIC irá atingir um valor constante, mas o total de DIC irá aumentar progressivamente. Na Equação 3.6., a composição isotópica do carbono do DIC será afetada pela redução preferencial de CO₂ isotopicamente leve, tornando o meio enriquecido em CO₂ mais pesado. No entanto, a importância relativa da fermentação e redução de CO₂ na produção de metano dentro do aterro irá depender na natureza da matéria orgânica presente nos resíduos, da idade dos resíduos, assim como da temperatura do aterro (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

O estudo da δ¹³C-DIC do lixiviado juntamente com a compreensão dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem num aterro sanitário podem ser usados como forma de caracterizar o estado de decomposição dos resíduos sólidos presentes no aterro (Wimmer et al., 2013). Pois, as frações mais jovens do aterro tendem a apresentar menor enriquecimento em isótopos mais pesados quando comparado às áreas mais antigas, onde o processo de decomposição da matéria orgânica encontra-se em um processo mais avançado (Hackley; Liu; Coleman, 1996).

A primeira fase de decomposição de um aterro consiste na oxidação aeróbica da matéria orgânica a partir do consumo do oxigênio livre presente nos resíduos. Essa fase é seguida por reações de oxidação, hidrólise e acidificação anaeróbica que resultam em acúmulo de CO_2 e ácidos orgânicos e no decréscimo do pH do meio (Pohland; Harper, 1986; Lechner; Lahner; Binner, 1993). Com a continuação da degradação anaeróbica, a metanogênese torna-se a fase predominante no aterro. A diminuição de ácido acético e de outros ácidos orgânicos é associada com aumento de pH e produção de metano durante o desenvolvimento da fase metanogênese (Mccarty, 1971; Rees, 1980a; Lechner; Lahner; Binner, 1993).

Como citado anteriormente, umas das vias de produção de metano é a partir da redução de CO_2 . Durante esse processo os microrganismos preferem utilizar o carbono isotopicamente leve disponível no CO_2 , e conseqüentemente a produção de metano enriquecido em ^{12}C . Desta forma, uma vez estabelecida a metanogênese a composição isotópica do CO_2 no aterro torna-se isotopicamente muito pesado (Hackley; Liu; Coleman, 1996).

A partir da Figura 3.4, pode-se observar a evolução do $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ e o DIC total presente no lixiviado.

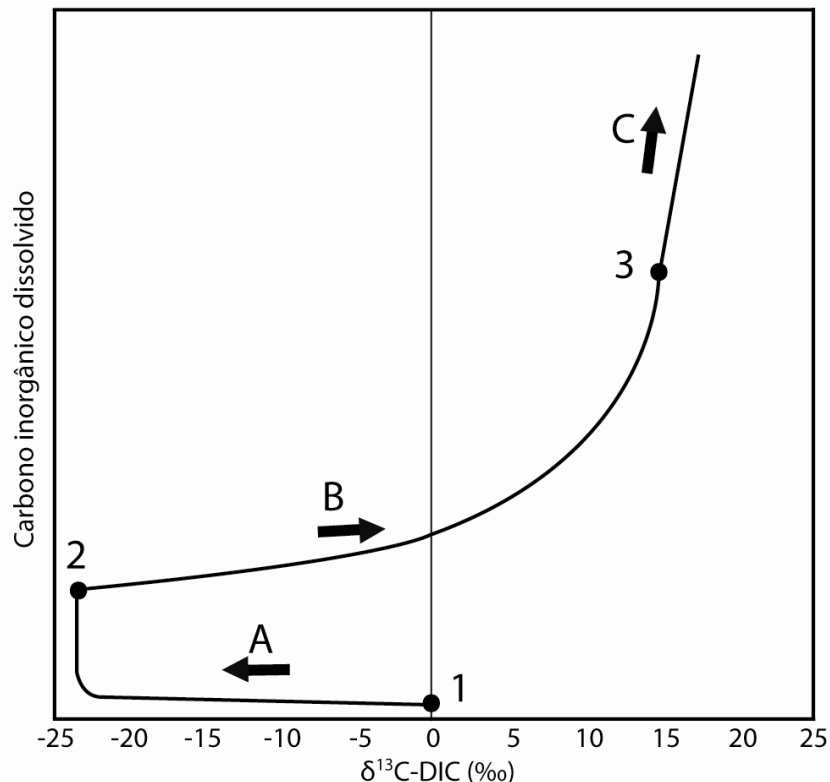


Figura 3.4. Diagrama da evolução química do lixiviado (adaptado de Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

O Ponto 1 representa a assinatura isotópica do DIC da água meteórica que entra nos resíduos. Ao longo da linha A observa-se um empobrecimento na assinatura isotópica do DIC proveniente da mineralização aeróbica e redução de sulfato nos resíduos. O ponto 2 indica o começo da fermentação que continua ao longo da linha B. Em seguida o lixiviado atinge uma região com elevado DIC e $\delta^{13}\text{C}$ -DIC estável entre aproximadamente +11 e +21‰, como mostra o ponto 3. Na maioria dos casos, um aumento ainda maior do DIC total a partir do ponto 3 conduzirá a mudanças muito pequenas no $\delta^{13}\text{C}$ -DIC do lixiviado. No entanto, em alguns casos, poderá haver uma maior evolução ao longo do percurso C, com um aumento do DIC total e do $\delta^{13}\text{C}$ -DIC através do aumento da importância da redução de CO_2 (Walsh; Lafleur; Bopp, 1993).

3.7.2. Composição Isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido

O DOC pode ser separado em dois grupos: (I) substâncias não húmicas, que são aquelas substâncias formadas por compostos mais simples e de baixa massa molecular (ex. aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos) e (II) substâncias húmicas, que se constituem em compostos heterogêneos, refratários, originados de reações de síntese secundária, de alta massa molecular e estrutura complexa (Esteves, 1998; Silva, 2013).

Em ambientes aquáticos, o DOC pode ser autóctone ou alóctone. O DOC autóctone é produzido pelo próprio sistema, como a produção fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas, enquanto o DOC alóctone é proveniente de fontes externas, como através do processo de lixiviação e erosão de solos orgânicos sob a ação das chuvas. Assim $\delta^{13}\text{C}$ -DOC tem sido largamente utilizada para identificar a matéria orgânica de origem autóctona (produzida no próprio sistema) daquela de origem alóctona (introduzida por fontes externas) (Silva, 2013).

Em aterros sanitários o DOC é originário dos resíduos orgânicos e é um produto dos processos de degradação anaeróbia dos resíduos presentes no aterro sanitário. Mesmo em aterros antigos onde a fase metanogênica já está estabelecida, o lixiviado ainda pode conter DOC a um nível de milhares de miligramas por litro (Christensen et al., 2001).

O DOC corresponde a qualquer carbono orgânico solúvel que possa passar através de um filtro 0,45 (por vezes 0,2 μm) e a quantificação do DOC e sua

assinatura de isótopo estável ($\delta^{13}\text{C}$ -DOC) consistem em um poderoso recurso para a ciência ambiental. A avaliação de DOC e $\delta^{13}\text{C}$ -DOC fornece muita informação sobre a fonte de carbono e o fluxo local, o que os torna parâmetros essenciais para a modelagem biogeoquímica, estudos de monitoramento e rastreamento de biomarcadores moleculares específicos (Wimmer et al., 2013; Yang et al., 2015; Yu et al., 2015).

O DOC é principalmente o resultado da biodegradação dos resíduos orgânicos presentes no aterro e até mesmo o lixiviado antigo pode conter concentração a milhares de mg.L^{-1} (Christensen et al., 2001). Durante o processo de degradação do lixiviado, observa-se um aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ -DOC e diminuição das concentrações de DOC (Breukelen et al., 2003).

3.7.3. Utilização de Isótopos Estáveis em Monitoramento Ambiental

A utilização de técnicas isotópicas tem sido bastante observada em estudos de caracterização de águas superficiais e subterrâneas, tais como as pesquisas realizadas por Atekwana e Krishnamurthy (1998), Palmer et al. (2001), Finlay (2003). No entanto, encontrou-se poucos estudos relacionados com a utilização de isótopos estáveis como parâmetro de monitoramento de impactos ambientais produzidos por lixiviado de aterros sanitários nas águas superficiais e subterrâneas. A seguir serão apresentados alguns estudos encontrados na literatura que utilizam a análise de isótopos estáveis em lixiviado, águas superficiais e subterrâneas localizadas no entorno de aterros sanitários.

Walsh, LaFleur e Bopp (1993) avaliaram a importância da mineralização aeróbia, redução de sulfato, fermentação e redução do CO_2 para a composição do $\delta^{13}\text{C}$ -DIC durante a formação do lixiviado em 26 amostras de aterros da cidade de Nova York. Os resultados encontrados para $\delta^{13}\text{C}$ do lixiviado variaram entre 11 e 21‰, sugerindo que a dismutação fermentativa da matéria orgânica é mecanismo biológico predominante do aterro.

Através de uma combinação de parâmetros, tais como os isótopos estáveis, Breukelen et al. (2003) identificou os processos biogeoquímicos ocorridos no lixiviado de um aterro da Holanda. Os valores encontrados para $\delta^{13}\text{C}$ -DOC e $\delta^{13}\text{C}$ -DIC do lixiviado variaram de -24 a -30‰ e de +9,6 até +13,1‰, respectivamente.

Norte, Frew e Peake (2004) estudaram a influência do Aterro Green Island, localizado na Nova Zelândia, sobre o estuário Kaikorai. Foi determinada a composição do $\delta^{13}\text{C-DIC}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ e $\delta^{15}\text{N-NO}_4^+$ presentes no lixiviado do aterro e na água superficial do estuário, assim como a composição isotópica do ^{13}C e ^{15}N da matéria orgânica particulada (POM – do inglês *particulate organic matter*). Os resultados obtidos para o $\delta^{13}\text{C-DIC}$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ e $\delta^{15}\text{N-NO}_4^+$ foram de 16,11‰, -4,54‰ e 22,31‰ para o lixiviado e 20,18‰, -4,87‰ e 7,63‰ para a água superficial, respectivamente e de 29,23‰ para o $\delta^{13}\text{C}$ e 8,14‰ para o $\delta^{15}\text{N}$ presente no POM. Através da análise dos resultados os autores constataram a presença de contaminação no estuário por lixiviado.

Atekwana e Krishnamurthy (2004) investigaram o impacto produzido pelo aterro municipal de Kalamazzo, nos USA, nas águas de um pequeno córrego presente no entorno do aterro e nas águas subterrâneas. Para tal, utilizaram análises de isótopos estáveis de carbono. Os autores encontraram valores de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ entre -11,9 até +5,7‰ para águas subterrâneas entre o aterro e o córrego de -16,9 até -10,0‰ para águas opostas ao aterro. Considerando os valores encontrados para águas subterrâneas e o valor de -11‰ encontrado para a água do córrego os autores concluíram que o aterro está ocasionando impactos às águas subterrâneas localizadas entre o aterro e o córrego.

Norte, Frew e Peake (2006) utilizaram análises de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ em lixiviado e em amostras de águas superficiais oriundos de quatro aterros da Nova Zelândia para monitorar o impacto do lixiviado dos aterros sobre as águas superficiais circundantes a montante e jusante. Os valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ de todas as amostras de lixiviado variaram de +2,8 até +15,8‰ e de -47 até -4‰. Com relação as águas superficiais, os valores variaram entre os aterros estudados, no entanto todos apresentaram distinção entre jusante e montante. Os valores de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ variaram de -12,8 até +3,9‰ e os de $\delta\text{D-H}_2\text{O}$ oscilaram entre -62 e -22,3‰. Assim os autores concluíram ser possível utilizar os isótopos mensurados como traçadores de lixiviado em águas superficiais.

Haarstad e Mæhlum (2013) realizaram análises química e de $\delta^{13}\text{C-}\Sigma\text{CO}_2$ e ^3H em amostras de lixiviados provenientes de 7 aterros municipais de resíduos sólidos, assim como em amostras de água superficial e subterrâneas localizadas próximas a aterros localizados no sudoeste da Noruega. Os valores encontrados para $\delta^{13}\text{C-}\Sigma\text{CO}_2$ variaram de -5,5 a 25,9‰ em lixiviados, de -25,4 para 14,7‰ em águas

subterrâneas e de -19,7 a -13,1‰ em riachos. Os valores de $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ encontrados variaram significativamente entre amostras contaminadas, pouco contaminadas e não contaminadas com lixiviado, indicando que o $\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$ pode ser usado como um marcador eficiente de lixiviados em águas subterrâneas e superficiais.

Porowska (2015) realizou análises isotópicas e químicas na água subterrânea localizada no entorno do aterro de Otwock, na Polônia, a fim de rastrear a origem do DIC. O estudo revelou valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$ que variaram de -20,6 até +3,6‰, sendo possível concluir que cerca de 20-53% do DIC presente é proveniente da degradação natural da matéria orgânica, e 47-80% proveniente da biodegradação da matéria orgânica armazenado no aterro.

O Quadro 3.3. apresenta um resumo das publicações citadas acima, assim como os isótopos utilizados para o monitoramento.

Quadro 3.3. Listagem histórica simplificada dos principais estudos realizados em aterros utilizando isótopos estáveis (Autor).

Publicação	Área de Estudo	Isótopos Estáveis Utilizados
Walsh, LaFleur e Bopp (1993)	Estados Unidos	$\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$
Breukelen et al. (2003)	Holanda	$\delta^{13}\text{C}-\text{DOC}$ e $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$
Norte, Frew e Peake (2004)	Nova Zelândia	$\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_4^+$, $\delta^{13}\text{C}-\text{POM}$ e $\delta^{15}\text{N}-\text{POM}$
Atekwana e Krishnamurthy (2004)	Estados Unidos	$\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$
Norte, Frew e Peake (2006)	Nova Zelândia	$\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$ e $\delta\text{D}-\text{H}_2\text{O}$
Haarstad e Mæhlum (2013)	Noruega	$\delta^{13}\text{C}-\Sigma\text{CO}_2$
Porowska (2015)	Polônia	$\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$

3.7.4. Utilização de Isótopos Estáveis no Brasil

No Brasil, os isótopos estáveis são principalmente utilizados como forma de caracterizar as águas superficiais e subterrâneas, em especial em estudos hidrogeológicos. Estudos tais como os apresentados por Batista et al. (1998), Silveira e Junior (2002), Silva et al. (2007), Teles, Azevedo e Santos (2010), Santos et al. (2010) são alguns exemplos de estudos brasileiros nessa área.

Nos estudos citados acima há a predominância da utilização de δD e $\delta^{18}\text{O}$. Isso decorre do fato das análises serem realizadas apenas em água a fim de,

identificar principalmente os mecanismos de salinização em águas subterrâneas, definição de áreas de recarga, quantificação e origem de mistura entre unidades hídricas.

No entanto, foi encontrado na literatura apenas um trabalho que faz uso da técnica isotópica como ferramenta de monitoramento de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por lixiviado de aterros sanitários brasileiros. No estudo a autora utiliza metais, razão de isótopos estáveis (C e N) e compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) para caracterizar a existência de poluição no sedimento de um curso d'água (Barbieri, 2015).

Tendo em vista o exposto a cima, pode-se considerar o presente trabalho um dos pioneiros na utilização de isótopos estáveis como técnica de caracterização de poluição ambiental no nosso país.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Este trabalho consistiu na caracterização de amostras de lixiviado de um aterro sanitário e de águas subterrâneas e superficiais próximas ao local do aterro utilizando parâmetros físico-químicos e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta^{13}\text{C-DOC}$). As amostras foram coletadas em um aterro sanitário do litoral norte do Rio Grande do Sul e em seguida armazenadas para posterior análise. O Quadro 4.1 apresenta os parâmetros estudados, os equipamentos utilizados e os laboratórios parceiros. O trabalho foi realizado no Instituto do Petróleo e Recursos Naturais no Laboratório de Análises Geoquímicas e contou com o apoio do Laboratório de Monitoramento Ambiental. Além disso, o presente trabalho contou com a colaboração do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande para a digestão das amostras para análise de metais.

Quadro 4.1. Resumo das técnicas utilizadas para caracterização das amostras

Análise	Equipamento	Laboratório
Metais (Ca, K, Mg, Na, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb)	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES - do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>) (Perkin Elmer, Optima 7000 DV)	Laboratório de Análises Geoquímicas e Instituto de Química (UFRGS)
Ânions (Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻)	Cromatógrafo iônico (Thermo Scientific, Dionex ICS-5000 sistema com dupla bomba)	Laboratório de Análises Geoquímicas
NH ₄ ⁺	Eletrodo de amônia (Digimed, DM-23)	Laboratório de Análises Geoquímicas
Parâmetros Físico-Químicos (Temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH, potencial de oxirredução e salinidade)	Sonda Multiparâmetro modelo (QED MP20D)	Laboratório de Monitoramento Ambiental
DIC e DOC	Cromatógrafo gasoso (Shimadzu)	Laboratório de Análises Geoquímicas
Isótopos Estáveis ($\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta^{13}\text{C-DOC}$)	Espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS – do inglês <i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i>) (Thermo Fisher Scientific)	Laboratório de Análises Geoquímicas

Os procedimentos experimentais e os resultados do presente estudo são detalhados neste capítulo na forma de dois artigos apresentados a seguir:

- Artigo 1: Environmental monitoring of water resources around a municipal landfill of the Rio Grande do Sul state, Brazil. Submetido para publicação na revista: Environmental Science and Pollution Research (conforme Anexo E);

- Artigo 2: The environmental monitoring of a landfill area through the application of Stable Isotopes, conventional chemical parameters and multivariate analysis. Artigo à ser submetido para publicação.

4.1. Artigo 1

ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER RESOURCES AROUND A MUNICIPAL LANDFILL OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE, BRAZIL

Pâmela de Medeiros Engelmann ^a, Victor Hugo Jacks Mendes dos Santos ^a, Letícia Isabela Moser ^a, Eduardo do Canto Bruzza ^a, Cristina Barazzetti Barbieri ^b, Pâmela Susin Barela ^c, Diogo Pompéu de Moraes ^c, Adolpho Herbert Augustin ^a, Flávio Soares Goudinho ^a, Clarissa Lovato Melo ^a, João Marcelo Medina Ketzer ^a, Luiz Frederico Rodrigues ^{a*}.

^a Institute of Petroleum and Natural Resources, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681 – Building 96J, 90619-900, Porto Alegre, Brazil / ^b General Institute of Forensics, Street Voluntários da Pátria, 1358 - 3rd floor, 90230-010, Porto Alegre, Brazil / ^c Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, Brazil.

Corresponding Author

* Tel: +55 51 3320-3689. E-mail: frederico.rodrigues@puers.br

Abstract

In Brazil, landfills are common as a method for final disposal of waste that is compliant to the legislation. This technique however constitutes a risk for surface water and groundwater resources owing to leakage of metals, anions and organic compounds. The geochemical monitoring of water resources is therefore extremely important since the leachate can compromise the quality and the use of surface water and groundwater close of landfills. In this paper the results of metals, anions, ammonia and physicochemical parameters analysis were used to identify a possible contamination of surface and groundwater in a landfill area. A statistical multivariate approach was performed for data. The values found for alkali metals, nitrate and chloride indicate contamination in the regional groundwater and, moreover, surface waters also show variation when compared to the other background points, mainly for ammonia. Thus, the results of this study evidence the landfill leachate influence on the quality of groundwater and surface water in the study area.

KEYWORDS: Landfill; leachate; water quality; environmental monitoring.

1. Introduction

The disposal of urban waste represents one of the most important problems of the modern society (Tauchert et al. 2006; Audebert et al. 2016). The final disposal of waste in sanitary landfills is the most simple method, effective, economical, and environmentally acceptable method to tackle this problem (Manzur et al. 2016). The conventional sanitary landfill will usually consist of an excavation site in soil lined with a geomembrane to avoid leaks and thus percolation of pollutants and contamination of soil and water resources (Read et al. 2001). Further, they are characterized by having daily coverage of cells, collection and treatment systems of gas and leachate as well as final cover of the cells (Naime et al. 2009). However, this practice can also lead to environmental damage produced by the leached from the waste decomposition process (Qin et al. 2016).

The leachate is a complex wastewater, dark colored and strong smell, resulting of the microbiologic and physicochemical degradation of the waste disposed in the landfill, rainwater percolation through wastes and the inherent water content of wastes themselves (Tauchert et al. 2006; Li et al. 2016). Despite the difficulties in establishing a precise composition of the leachate, Christensen et al. (2001) suggests that the leachate can be characterized as a composite solution of four groups of pollutants: dissolved organic matter, inorganic salts, heavy metals and xenobiotic organic compounds. According to Renou et al. (2008) leachate may contain organic matter, ammonia-nitrogen, metals, chlorinated organic and inorganic salts and many factors can affect your composition, such as age, precipitation, seasonal variation, waste type. However, for Kjeldsen et al. (2002), the composition of leachate depend mainly on the degradation stage of the waste. The composition of leachate from different landfills, thus, exhibits a large variation, as show in Table 1.

The most significant potential environmental problem in a landfill is the contamination of the water resources through leaks and incorrect discharges into receiving water bodies of the landfill leachate (Atmaca 2009; Qin et al. 2016). The scale of this threat depends on many factors, for example, on the concentration and toxicity of contaminants in leachate, the type and permeability of geological strata and depth of the water table (Aderemi et al. 2011). Surface water contaminated with leachate can cause damage to the flora and fauna through the reduction of biodiversity and the population of sensitive species, in addition, groundwater and surface water contaminated cannot be used for human consumption (Fernández et al. 2014).

Thus, landfills require environmental monitoring programs in order to detect leachate impacts on soil, surface water and groundwater (Aderemi et al. 2011). According to North et al. (2006) conventional monitoring programs involve periodic sampling of underground or surface waters near the landfill and determination of chemical indicators such as ammonium (NH_4^+), chloride (Cl^-) and heavy metals.

Multivariate techniques have been widely used in environmental monitoring studies because of the complexity of data from this type of study (Peré-Trepát et al. 2007; Reid and Spencer 2009). Chemometric techniques as Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Principal Component Analyze (PCA) can be used to detect contamination in surface and groundwater (Kim et al. 2012). In the literature there are many studies of the use of this tool for this purpose (Srivastava and Ramanathan 2008; Kumari et al. 2013; Bertossi et al. 2013; Rao 2014; Kim et al. 2016).

Table 1 Composition of leachate from landfills

Country	Age	Na	Ca	Mg	K	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Fe	Pb	Cd	Mn	Cu	Cr	Ni
India (Singh et al. 2016)	> 10	1385	1600	600	280	1250	327	267	NI	26.0	3.2	0.0	0.0	NI	0.2	NI
India (Naveen et al. 2016)	5-10	3710	400	NI	1675	660	22.3	40.0	1803	11.2	0.3	0.0	NI	0.1	0.0	1.3
India (Mor et al. 2006)	> 10	545	NI	NI	1590	NI	380	NI	2675	70.6	1.5	0.0	NI	0.9	0.3	0.4
Italy (Amor et al. 2015)	> 10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	4.1	28.5	< 0.1	NI	0.1	< 0.1	< 0.1
China (Zhang et al. 2013)	< 5	NI	NI	NI	NI	1429	9.4	54.9	467	1.9	0.2	0.0	0.5	0.2	0.2	0.1
China (Zhang et al. 2013)	> 10	NI	NI	NI	NI	819	9.7	270	667	15.5	4.6	0.2	2.4	0.7	0.3	0.2
EUA (Zhao et al. 2013)	> 10	1200	NI	76.5	NI	1800	NI	7.6	543	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EUA (Zhao et al. 2013)	5-10	1700	NI	45.1	NI	2700	1.4	36.1	1328	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EUA (Zhao et al. 2013)	< 5	2500	NI	48.1	NI	2300	4.3	31.6	1281	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
EUA (Qin et al. 2016)	NI	3342	72	130	1299	5184	NI	NI	4540	23.8	NI	NI	NI	0.8	NI	0.2
Nigeria (Godwin and Oghenekohwiroro 2016)	5-10	NI	NI	NI	NI	NI	38.1	110	NI	10.2	0.8	0.5	0.1	NI	3.9	0.2
Nigeria (Godwin and Oghenekohwiroro 2016)	> 10	NI	NI	NI	NI	NI	27.1	103	NI	9.7	0.6	0.4	0.1	NI	2.8	0.2
Mexico (Vedrenne et al. 2012)	> 10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	10.7	NI	65.0	19.6	0.4	< 0.1	NI	< 0.1	< 0.1
Croatia (Garaj-Vrhovac et al. 2013)	> 10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	125	2.0	NI	NI	< 0.1	0.1	0.0	0.0
Brazil (Silva et al. 2004)	> 10	2700	320	97.0	1700	4130	NI	NI	800	5.5	< 0.1	< 0.1	NI	0.1	0.2	0.1
Brazil (Moravia et al. 2013)	> 10	NI	NI	NI	NI	2533	NI	NI	1547	11.4	< 0.1	0.6	NI	NI	0.6	NI
Brazil (Oliveira et al. 2014)	NI	NI	NI	NI	NI	1751	NI	NI	957	8.7	NI	NI	1.7	0.1	0.1	0.0
Brazil (Maia et al. 2015)	5-10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	1419	NI	0.1	0.1	NI	0.1	0.4	0.3
Oman (Al-Raisi et al. 2014)	> 10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	0.1	NI	0.5	0.2	2.8	0.8
Sweden (Kylefors 2003)	NI	571	56.1	22.1	306	1398	7.4	NI	49.0	0.0	< 0.1	< 0.1	0.5	0.0	0.0	0.0
Congo (Mavakala et al. 2016)	< 5	4600	NI	NI	7140	5640	140	680	NI	0.9	< 0.1	< 0.1	0.0	< 0.1	< 0.1	0.0
Malaysia (Budi et al. 2016)	< 5	NI	NI	NI	NI	NI	53.7	112	1693	1.2	0.0	< 0.1	0.0	0.0	0.1	0.1
France (Grisey and Aleya 2016)	> 10	438	251	40.0	279	324	662	333	204	10.5	0.2	0.0	1.6	0.5	0.1	0.2
France (Grisey and Aleya 2016)	5-10	597	243	126	596	602	978	277	745	6.0	0.1	< 0.1	0.9	0.0	0.5	0.1

All parameters are in mg.L⁻¹ except age that is in years; NI: Not investigated.

A multi-methods approach was used by Gvozdić et al. (2012) to assess groundwater quality around a municipal landfill and a paper factory in Croatia. They applied the PCA in groundwater samples characterized by metals, anions, chemical oxygen demand (COD), electrical conductivity (EC), pH, total organic carbon (TOC) and oils in order to differentiate samples based on their differences in composition and origin. The results showed that wastes and effluents from municipal landfill did not contribute significantly to the pollution of the groundwater, but was observed contamination by nitrate, mineral oils, organic and inorganic matters in groundwater in area of the city center, near the paper factory.

Oliveira et al. (2015) measured concentrations of 11 metals in leachate samples from a municipal landfill in Brazil. The PCA and HCA were applied and revealed that concentrations of elements in landfill leachate vary temporally, and rainfall strongly influences their levels. In the rainy season, higher concentrations of copper (Cu), nickel (Ni), manganese (Mn), iron (Fe), phosphor (P), chromium (Cr), aluminum (Al) and calcium (Ca) were observed due to the dissolution and leaching of these compounds during the waste decomposition owing rainfall infiltration while in the dry period higher concentrations of cobalt (Co), lead (Pb) and zinc (Zn) were observed as a consequence of the high rate of evaporation.

In this way, this study aims to characterize the leachate of the landfill under study and to identify possible contamination points in the surface and groundwater of the neighborhood. Chemometrics techniques (Correlation Matrix (CM), PCA and HCA) were applied in order to obtain a better interpretation and a greater number of useful information from the data.

2. Study Area

This study was conducted in a Municipal Solid Waste Landfill, located about 100 km east of Porto Alegre, on the northern coast of Rio Grande do Sul State (Brazil) (Figure 1A). In geological terms, the site is located in the Coastal Plain of Rio Grande do Sul (CPRG). The CPRG consists of Quaternary deposits of two main systems: the Alluvial Fans System, located in its innermost part of coastal plain and the Barrier-Lagoon System in seaward direction (Villwock and Tomazelli 1995).

The Barrier-Lagoon System is subdivided into four depositional units (Figure 1A), named I, II, III (Pleistocene) and IV (Holocene), in which unit I is the oldest geological and unit IV is the youngest (Tomazelli et al. 2000; Silva et al. 2012). The sampled area is within the Barrier-Lagoon unit III which consists of porous and permeable sandy beach facies covered by aeolian deposits where the sandy beach facies are composed by white and quartzose fine sand and well sorted while the aeolian facies have abundant root traces and occurrences of remarkable of *Callichirus* (beach crustacean) (Dillenburg and Barboza 2014). This characteristic of local sediments is like a homogeneous body for groundwater flows, with good porosity and good permeability.

The landfill study area was used as an open dump until 2005. There are a cooperative in site that performs the sorting of waste which are destined for waste cells. Currently, the landfill is composed of three closed cells (C1, C2 and C3) and one active cell (C4), besides four leachate treatment lagoons (L1, L2, L3 and L4) (Figure 1B). Each cell has approximately 7000 m².

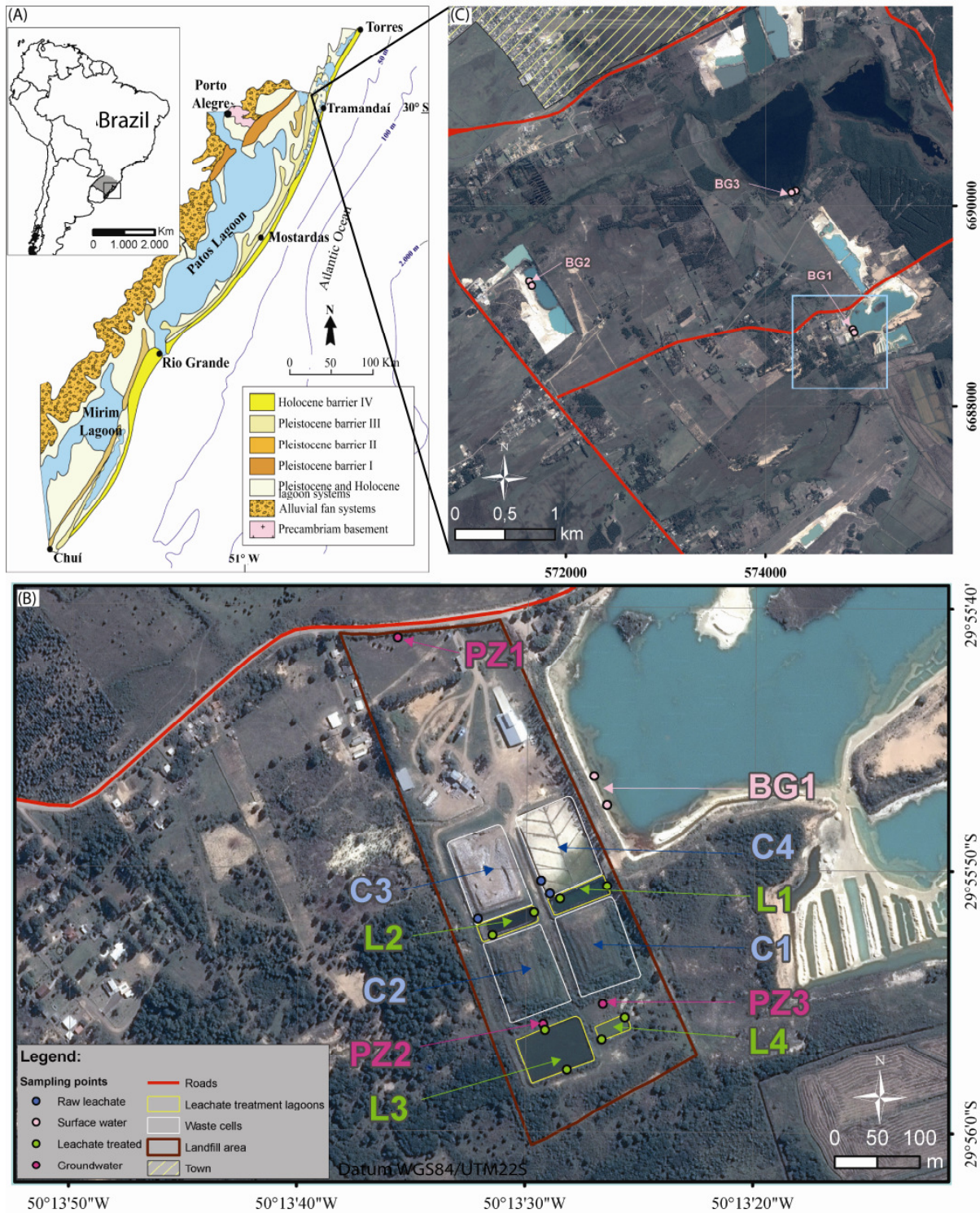


Fig. 1 (A) Location and geological units of the study area (modified from Silva et al. 2012), (B) Orbital image of the landfill area and (C) Orbital image of the landfill region

The leachate originated from C3 and C4 are sent to the L1 and L2, and then transferred to L3 and in rainy periods the excess effluent is sent to the L4. There are three piezometers installed in the landfill area for monitoring the groundwater (PZ1, PZ2 and PZ3). There are many natural lakes and sand extraction areas

(Figure 1B), in which some of them were used for surface water monitoring in the vicinity of the landfill (sampling points BG1, BG2 and BG3). The sampling point BG1 is the nearest background from the landfill, approximately 100 m, while BG2 and BG3 are about 2700 m and 1300 m, respectively.

3. Materials and Methods

3.1 Monitoring

In this study the landfill leachate, surface water and groundwater samples were collected and characterized. The samples of raw leachate (C3 and C4) and the wastewater of the treatment lagoons (L1, L2, L3 and L4) in along with three groundwater samples (PZ1, PZ2 and PZ3) and three samples of surface water (BG1, BG2 and BG3) were analyzed. The collection points were set from a prior visit to the site and georeferenced images to get a good representation of the site. The Figure 1A and Figure 1B shows the sampling points. For better sampling representation duplicate samples were taken. The Table 2 shows the parameters analyzed in this study.

Table 2 Parameters analyzed in this study

Parameters	
Ions	Chloride (Cl ⁻), sulfate (SO ₄ ²⁻), nitrate (NO ₃ ⁻) and ammonia (NH ₄ ⁺)
Metals	Cadmium (Cd), calcium (Ca), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), lead (Pb), magnesium (Mg), manganese (Mn), nickel (Ni), potassium (K) and sodium (Na)
Physicochemical parameters	pH, dissolved oxygen (DO), oxidation reduction potential (ORP), electrical conductivity (EC), temperature (T) and salinity

3.2 Sampling Procedures

The sampling of surface water and leachate was performed in polyethylene (PE) bottles, while the groundwater samples were collected in bailers. Before collecting the groundwater samples, the wells were purged in order to eliminate the stagnant water in the well and thus have a more representative sample from the site. After sampling, each sample was divided into three parts because of the different preservation techniques required by the analyzed parameters. The aliquot intended for metal analysis was preserved with concentrated nitric acid (HNO₃) while the portion for ammonia analysis was preserved with concentrated sulfuric acid (H₂SO₄). The bottles used to store the samples for analysis of metals, were decontaminated by a solution of 5% (v/v) HNO₃ for approximately 72 hours. After the sampling, all samples were transported to the laboratory and stored at 4 °C until the analyses.

3.3 Preparation of Samples and Analysis

3.3.1 Physicochemical Parameters. The pH, dissolved oxygen (DO), oxidation reduction potential (ORP), electric conductivity (EC), temperature (T) and salinity were performed using multiparameter probe (QED MP20D). The surface water was analyzed *in situ*, and the measurement of groundwater occurred at the surface because the well's diameter did not allow the probe to be positioned inside the borehole. For raw

leachate (C3 and C4) and effluent from established lagoons (L1, L2, L3 and L4) these parameters were not determined owing to the risk of damaging the equipment.

3.3.2 Anions. The water and leachate samples were filtered using 0.22 μm filters and analyzed by ion chromatograph (IC, Thermo Scientific, Dionex ICS-5000 dual pump system) after dilution with Milli-Q water (18,2 M Ω .cm). The calibration curve was constructed using standard concentrations 2.5, 5, 10, 25, 50 and 100 mg.L⁻¹.

3.3.3 Ammonia. Samples were neutralized with sodium hydroxide (NaOH) because they were previously acidified. Then 0.1 mL of ISA solution was added to reach pH = 13. The determination was performed on electrodes of ammonia (Digimed, DM-23) with constant stirring.

3.3.4 Metals. Samples were digested to eliminate the organic matter, since this is an interferent, in glass tubes (open vessels) in a block digester for 2.5 hours at 110 °C using concentrated bidistilled HNO₃, H₂O₂ and concentrated HCl. The residual carbon content was not determined to evaluate the digestion efficiency. However, a clear solution without solid particles was obtained after wet digestion method. In order to evaluate the accuracy of digestion method a spike procedure was carried out.

The samples were analyzed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 7000 DV). The calibration curve was constructed using standard concentrations 2.5, 5, 10, 50, 100, 200, 500 and 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Dilutions were performed with Milli-Q water (18,2 M Ω .cm).

3.4 Statistical Methods

The use of univariate statistical tools to assess data from environmental studies is difficult, especially because the data sets are usually very large and have an intrinsic multivariate nature (Peré-Trepat et al. 2007). Thus, multivariate techniques have been used for many researchers in environmental monitoring programs (Terrado et al. 2006; Reid and Spencer 2009). Multivariate data analysis consists on the evaluation of several data simultaneously in order to identify the relationship between them. This type of methodology reduces the information contained in a number of original variables in a smaller set of statistical variables (factors) with minimal loss of information (Hair et al. 2009).

In this work, the chemometrics methods applied includes the CM, HCA and PCA by using the software The Unscrambler X 10.4[®] (CAMO Software Company). The software was used in the default settings without prior notification of algorithms. Parameters that showed more than 30% of missing values were excluded from the statistical analysis, while for the parameters that presented less than 30% of missing data, these missing values were provided by the 'fill missing data' command of the PCA algorithm. The data were scaled by dividing each value of the variable by their standard deviation in order to allow all variables to have the same influence in the analysis since the quality parameters studied have different units (Kim et al. 2012).

3.4.1 Correlation Matrix. Correlation analysis was used to determine the relationships between each pair of variables. The value of relationship takes values ranging from -1 to +1, where the sign in front of the correlation coefficient determines the direction of the relationship (Mustapha et al. 2013). Positive values represent a linear correlation and negative values represent an inverse linear correlation. A strong relationship between two variables is expressed by coefficients greater than 0.7, while coefficients between 0.5 and 0.7 show moderate correlation, and coefficients < 0.5 indicates weak correlation between the variables (Kumar et al. 2006).

3.4.2 Principal Component Analysis. The PCA is a descriptive multivariate projection technique that transforms a large number of variables into a smaller number of uncorrelated variables called principal components (PCs), which are linear combination of the original variables (Vasanthavigar et al. 2013). The PCs are plotted orthogonally to each other in a graphical projection to obtain the maximum explained variance (Rocha et al. 2012). In this work, the data were mean-centered, without rotation, cross-validation, and using the Simple Value Decomposition (SVD) algorithm.

3.4.3 Hierarchical Cluster Analysis. HCA is a multivariate statistical method that shows visually, in the form of a dendrogram, the degree of association between the variables (Nekoeinia et al. 2016). Samples are classified into clusters, where members of the same group have strong degree of correlation while members of the different groups present low degree of correlation (Le Bot et al. 2011). In dendrogram the distance axis represents the degree of association between groups of variables, i.e., the smaller the distance, the more significant the association (Dragović et al. 2008). This method was applied to standardized data using squared Euclidean distances as a measure of similarity.

4. Results

4.1 Leachate Composition

The leachate composition from landfill studied is presented in Table 3.

Table 3 Leachate composition

Parameters	C3	C4	L1	L2	L3	L4
Ca (mg.L ⁻¹)	1999 ± 16.1	3379 ± 73.9	67.6 ± 4.6	119 ± 7.4	32.4 ± 1.3	24.1 ± 1.1
K (mg.L ⁻¹)	6770 ± 17.7	6264 ± 22.6	289 ± 4.6	386 ± 16.1	42.3 ± 0.6	40.8 ± 0.7
Mg (mg.L ⁻¹)	708 ± 17.4	1050 ± 0.6	34.5 ± 0.3	60.6 ± 0.4	10.6 ± 0.6	8.8 ± 0.1
Na (mg.L ⁻¹)	9608 ± 16.1	7546 ± 22.9	401 ± 4.6	481 ± 13.8	57.0 ± 2.1	58.6 ± 2.3
Cd (µg.L ⁻¹)	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
Cr (µg.L ⁻¹)	698 ± 33.1	745 ± 4.3	170 ± 1.9	404 ± 3.3	< 1.1	< 0.4
Cu (µg.L ⁻¹)	50.3 ± 1.7	66.2 ± 1.3	27.9 ± 2.1	49.7 ± 5.3	16.4 ± 1.9	17.6 ± 2.5
Fe (µg.L ⁻¹)	14062 ± 221	9335 ± 40.7	3836 ± 25.6	3849 ± 18.4	1928 ± 10.6	305 ± 4.5
Mn (µg.L ⁻¹)	967 ± 7.6	1495 ± 12.7	376 ± 1.5	667 ± 8.0	174 ± 0.8	51.9 ± 1.1
Ni (µg.L ⁻¹)	284 ± 10.0	127 ± 1.5	86.6 ± 2.1	83.6 ± 3.2	< 3.6	< 1.4
Pb (µg.L ⁻¹)	152 ± 16.3	202 ± 5.6	98.7 ± 5.8	119 ± 10.1	35.1 ± 3.8	34.0 ± 13.3
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	3537 ± 44.3	2140 ± 233.9	1188 ± 46.3	1235 ± 24.5	149 ± 11.8	154 ± 1.6
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	7.0 ± 1.8
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	851 ± 15.8	760 ± 32.6	237 ± 31.3	309 ± 0.8	33.9 ± 2.2	21.1 ± 3.6
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	1208 ± 2.8	578 ± 22.6	72.6 ± 5.7	104 ± 2.5	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0

The raw leachate is characterized by high levels of Cl⁻ (2200-3600 mg.L⁻¹), SO₄²⁻ (750-850 mg.L⁻¹) and NH₄⁺ (600-1200 mg.L⁻¹). The concentration of NO₃⁻ was below the limit of detection (<0.1 mg.L⁻¹). The raw leachate had high alkali metal concentrations ranging from 2000-3400, 6300-6800, 700-1050 and 7500-9600 mg.L⁻¹ for Ca, potassium (K), magnesium (Mg) and sodium (Na) respectively. On the other hand low concentrations of heavy metals like Cr, Cu, Ni and Pb in the range of 25-750, 5-70, 130-290 and 150-200 µg.L⁻¹ were found in the leachate. Fe and Mn were the heavy metals found in higher concentrations between 10000-

43000 and 1000-15000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively. Accuracy of digestion method was evaluated which revealed that an efficiency of 90-110% were obtained.

The concentration of all the parameters is lower in the L4 than in the L1, evidencing that there is reduction through the stabilization lagoons. In the L1, average concentrations of 1200, 240 and 75 mg.L^{-1} are observed for Cl^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ , respectively, while in L4 the mean values are 160, 21 and 0.1 mg.L^{-1} and are considered to be much lower. NO_3^- was observed only in L4 at a concentration of approximately 7 mg.L^{-1} . The concentration of Ca, K, Mg and Na varied between 24-120, 40-390, 9-60 and 55-490 mg.L^{-1} respectively. Cr (0-400 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Cu (15-50 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Fe (300-3900 $\mu\text{g.L}^{-1}$), Mn (52-670 $\mu\text{g.L}^{-1}$) and Pb (35-120 $\mu\text{g.L}^{-1}$) also showed reductions in the effluent. The digestion process showed efficiency between 90-100%.

The correlation matrix was used to express the relationship between the set of variables involved through the correlation coefficient (Vasanthavigar et al. 2013). The parameters Ca, Na, K, Mg, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Cl^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ were used to construct the correlation matrix (CM) shown in Table 4.

Table 4 Correlation matrix for leachate samples

	Ca	Na	K	Mg	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Cl^-	SO_4^{2-}	NH_4^+
Ca	<u>1.000</u>											
Na	<u>0.895</u>	<u>1.000</u>										
K	<u>0.936</u>	<u>0.995</u>	<u>1.000</u>									
Mg	<u>0.997</u>	<u>0.924</u>	<u>0.958</u>	<u>1.000</u>								
Cu	<u>0.891</u>	<u>0.812</u>	<u>0.848</u>	<u>0.898</u>	<u>1.000</u>							
Fe	<u>0.518</u>	<u>0.844</u>	<u>0.786</u>	<u>0.577</u>	<u>0.498</u>	<u>1.000</u>						
Mn	<u>0.932</u>	<u>0.828</u>	<u>0.869</u>	<u>0.934</u>	<u>0.989</u>	<u>0.481</u>	<u>1.000</u>					
Ni	<u>0.607</u>	<u>0.890</u>	<u>0.843</u>	<u>0.662</u>	<u>0.623</u>	<u>0.985</u>	<u>0.602</u>	<u>1.000</u>				
Pb	<u>0.848</u>	<u>0.916</u>	<u>0.920</u>	<u>0.876</u>	<u>0.936</u>	<u>0.751</u>	<u>0.921</u>	<u>0.848</u>	<u>1.000</u>			
Cl^-	<u>0.685</u>	<u>0.453</u>	<u>0.517</u>	<u>0.666</u>	<u>0.851</u>	<u>0.063</u>	<u>0.847</u>	<u>0.231</u>	<u>0.701</u>	<u>1.000</u>		
SO_4^{2-}	<u>0.932</u>	<u>0.677</u>	<u>0.748</u>	<u>0.906</u>	<u>0.851</u>	<u>0.182</u>	<u>0.899</u>	<u>0.301</u>	<u>0.695</u>	<u>0.815</u>	<u>1.000</u>	
NH_4^+	<u>0.739</u>	<u>0.961</u>	<u>0.929</u>	<u>0.785</u>	<u>0.698</u>	<u>0.958</u>	<u>0.693</u>	<u>0.978</u>	<u>0.879</u>	<u>0.287</u>	<u>0.454</u>	<u>1.000</u>

Good correlation; Moderate correlation; Bad correlation.

In the matrix analysis indicates that 75% of the correlations have coefficients higher than 0.7. Since the composition of pollutants found in the raw leachate (C3 and C4) and stabilization lagoons (L1, L2, L3 and L4) are extensions of the initial characteristics of the residues deposited in the landfill, and that the leachate constitutes as a complex mixture, it is expected that the presence of the pollutants is strongly associated with each other. Even though the analyzed parameters do not evolve in the same way throughout the treatment, the good associations also are an indication that there is the simultaneous improvement of all quality parameters along the treatment lagoons. However, minor correlation (< 0.7) coefficients are associated with heavy metals, since the leached does not show high concentrations of these metals and thus the decrease in concentration in the effluent is not so significant.

In order to facilitate the interpretation of the landfill area, the characteristics data were submitted to PCA. The PCA was applied to perform the exploratory analysis of leachate and effluent (C3, C4, L1, L2, L3, L4) by using each value of the duplicate and the same parameters of the CM.

The results of PCA, Figure 2A, showed that only two components (93% of the explained variance) are sufficient to represent the characteristics of the area and explain 93% of the total variance. The Scores graph consists of an orthogonal projection of the sample to a principal component (PC) and show the relationships between the samples, in this way, similar samples are positioned nearby. As shown in Figure 2A, three groups are clearly distinguished, corresponding to: Group 1 (C3 and C4), Group 2 (L1 and L2) and Group 3 (L3 and L4).

The first Group consists of the raw leachate samples, i.e. where there are the highest concentrations of pollutants. The second Group comprised of L1 and L2 represents the first treatment leachate step, that after the C3 and C4 have the highest occurrences of pollutants. Lastly, the third Group composed by L3 and L4 (second treatment leachate step), is characterized by having the lowest incidence of all pollutants. The separation of the samples found in the PCA shows that the stabilization lagoons are improving the quality of the raw leachate.

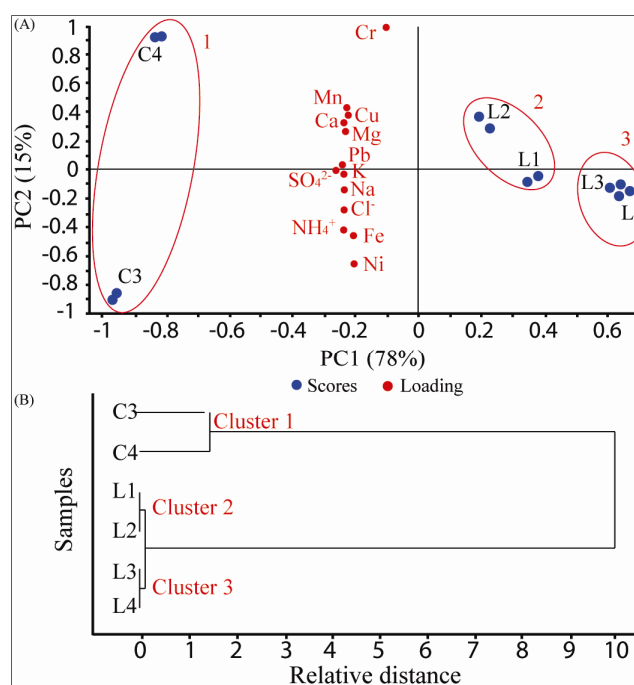


Fig. 2 Multivariate analysis for leachate samples (A) PCA scores and loading graphic and (B) HCA

The Loading graphics presents the parameters that most influence each PC. In this study, the raw leachate samples (C3 and C4) are positioned in the negative values of X-axis (PC1) and are associated with concentration of the Ca, Na, K, Mg, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Cl⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺. In relation to PC2, it is observed that samples that are positioned in the positive values of Y-axis are influenced mainly concentrations of Cr, Cu and Mn, while samples with negative values in the Y-axis are influenced by the concentration of Ni, Fe and NH₄⁺.

The PC1, which take 78% of the explained variance of the model, was important for separation of the groups. It is possible to observe that in PC1 all variables (except Cr) are highly correlated to each other, since they present very closely loadings.

The PC2, which take 15% of the explained variance, was important to observe the differences mainly between the raw leachate samples (C3 and C4). It is possible to observe that the Cr, Cu and Mn are inversely

related to the Ni, Fe and NH_4^+ . Thus, the samples collected in C3, which consists of a finished and closed residue disposal cell (with lower influence of environmental) and that is in an advanced process of organic matter decomposition, is influenced by Ni, Fe and NH_4^+ . While the C4 samples show influence of Cr, Cu and Mn. This difference is justified because the chemical composition of the leachate varies widely, depending on the degradation stage of the waste, age of the landfill, rain regime and events that occurred before sampling (Christensen et al. 2001; Kjeldsen et al. 2002).

The HCA was carried out to identify similarities and differences of leachate cells (C3 and C4) to the stabilization lagoons (L1, L2, L3 and L4) with respect to their polluting potential and confirmation of groupings of samples obtained by PCA. The result of the HCA is displayed in the form of a dendrogram in Figure 2B in which the smaller the relative distance the greater the similarity between the samples.

Each cluster present in Figure 2B corresponds to a group of samples that show similarities between them. These results are corresponding to those found in PCA, i.e. in the landfill under study there are three distinct groups of samples corresponding to waste cells in the study area (Cluster 1), the first treatment leachate step (Cluster 2) and second treatment leachate step (Cluster 3). These groups show that the treatment lagoons are effective for reducing the load which pollutants present in the leachate. Also it is possible to observe a large gap between the waste cells (C3 and C4) and the treatment lagoons due to the degradation process of organic matter that occurs in stabilization lagoons. Moreover, this gap can be explained by the dilution of leachate at the lagoons in consequence the rainwater entry.

4.2 Water Quality

The quality parameters of groundwater and surface waters investigated in this study are presented in Table 5. Groundwater samples showed pH ranged from 5 to 7.3 and concentrations of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ranged from 10-170, 0-9, 2-9 mg.L^{-1} , respectively. The NH_4^+ ranged from 0.2-0.5 mg.L^{-1} in the monitoring wells. Concentrations below the limit of detection were found for Cd, Cr and Cu in surface and groundwater while the levels of Fe, Ni and Pb ranged from 60-700, 15-40 and 6-26 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively in samples of groundwater. The concentration of Mn presented values between 20-630 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in which the highest concentrations were found in PZ2. The groundwater showed concentrations ranging from 1-47, 1-112, 0-10, 5-170 mg.L^{-1} for Ca, K, Mg and Na respectively. The highest alkali metal concentrations were found in PZ3.

The samples of surface water showed neutral pH between 7.3-7.8. The levels of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} fluctuate between 8-19, 0-40 and 2-6 mg.L^{-1} in surface waters, respectively. The NH_4^+ concentration ranged from 0-1.15 mg.L^{-1} in the surface waters and was higher in BG1 (1.15 mg.L^{-1}). In surface water the concentration of Cd, Cr and Cu was below the limit of detection and the concentration of Fe, Ni and Pb ranged from 125-600, < 1.4 and < 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. The concentration of Ca, K, Mg and Na in samples of surface water showed ranging from 1-8, 1-7, 1-5 and 5-11 mg.L^{-1} . In BG1 the highest alkali metal concentrations were found. The digestion process showed efficiency of 90 to 110%.

The parameters Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Cl^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ were used to construct the matrix shown in Table 6. In this analysis the samples BG2 and BG3 were not considered, since they are outside the area of influence of the landfill and could thus influence the result.

Table 5 Water characteristics

Parameters	PZ1	PZ2	PZ3	BG1	BG 2	BG3
T (°C)	24.6	24.8	24.7	30.4	28.3	29.3
OD (mg.L ⁻¹)	2.2	2.1	3.1	7.1	6.7	7.3
EC (mS.cm ⁻¹)	0.1	0.1	0.3	0.2	0.0	0.1
pH	5.0	6.4	7.3	7.3	7.7	7.6
ORP (mV)	+80	+81	+122	+50	+131	+103
Salinity (g.Kg ⁻¹)	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Ca (mg.L ⁻¹)	1.4 ± 0.0	1.6 ± 0.0	46.1 ± 1.3	7.3 ± 0.2	1.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2
K (mg.L ⁻¹)	2.0 ± 0.0	1.9 ± 0.0	111 ± 1.9	6.5 ± 0.4	1.4 ± 0.0	1.6 ± 0.0
Mg (mg.L ⁻¹)	0.7 ± 0.0	0.6 ± 0.0	10.0 ± 0.0	4.1 ± 0.1	1.0 ± 0.0	1.4 ± 0.0
Na (mg.L ⁻¹)	8.7 ± 0.1	5.7 ± 0.1	170 ± 2.5	10.9 ± 0.6	5.1 ± 0.2	6.0 ± 0.2
Cd (µg.L ⁻¹)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 2.0	< 2.0	< 2.0
Cr (µg.L ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.4	< 0.4	< 0.4
Cu (µg.L ⁻¹)	< 0.4	< 0.4	< 12.0	< 4.6	< 4.6	< 4.6
Fe (µg.L ⁻¹)	653 ± 2.2	694 ± 11.1	63.2 ± 0.7	359 ± 2.0	124 ± 1.6	582 ± 4.9
Mn (µg.L ⁻¹)	18.3 ± 0.7	628 ± 24.7	137 ± 5.3	144 ± 0.9	12.6 ± 0.1	10.4 ± 0.1
Ni (µg.L ⁻¹)	24.2 ± 1.1	17.1 ± 1.1	41.3 ± 0.8	< 1.4	< 1.4	< 1.4
Pb (µg.L ⁻¹)	12.5 ± 4.9	< 6.9	26.0 ± 8.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	14.0 ± 0.3	11.9 ± 2.0	166 ± 8.3	18.3 ± 0.0	8.2 ± 1.3	17.9 ± 1.1
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	< 0.1	< 0.1	8.9 ± 0.0	< 0.1	< 0.1	39.1 ± 6.7
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	7.5 ± 0.6	< 2.6	8.4 ± 0.4	5.1 ± 0.2	< 2.6	5.7 ± 0.3
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.1 ± 0.35	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0

Table 6 Correlation matrix for leachate, surface water and groundwater samples

	Ca	Na	K	Mg	Fe	Mn	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
Ca	<u>1.000</u>								
Na	<u>0.880</u>	<u>1.000</u>							
K	<u>0.920</u>	<u>0.994</u>	<u>1.000</u>						
Mg	<u>0.980</u>	<u>0.934</u>	<u>0.966</u>	<u>1.000</u>					
Fe	<u>0.672</u>	<u>0.735</u>	<u>0.721</u>	<u>0.632</u>	<u>1.000</u>				
Mn	<u>0.878</u>	<u>0.729</u>	<u>0.770</u>	<u>0.836</u>	<u>0.687</u>	<u>1.000</u>			
Cl ⁻	<u>0.774</u>	<u>0.889</u>	<u>0.879</u>	<u>0.800</u>	<u>0.893</u>	<u>0.762</u>	<u>1.000</u>		
SO ₄ ²⁻	<u>0.894</u>	<u>0.920</u>	<u>0.930</u>	<u>0.903</u>	<u>0.851</u>	<u>0.863</u>	<u>0.971</u>	<u>1.000</u>	
NH ₄ ⁺	<u>0.784</u>	<u>0.932</u>	<u>0.912</u>	<u>0.807</u>	<u>0.918</u>	<u>0.702</u>	<u>0.948</u>	<u>0.924</u>	<u>1.000</u>

Good correlation: Moderate correlation

All correlations presented in the table above were considered good (< 0.7). Similar correlations among the alkali metals, the alkali metals and Cl⁻, and between the heavy metals are reported in the literature and indicate that they have similar anthropogenic sources (Kumari et al. 2013; Bertossi et al. 2013; Rao 2014). Thus, the high correlation factors founded indicate that the sites with change in water quality are with alteration in virtually all parameters.

The PCA (Supplementary material, Fig. S1) was applied to perform the exploratory analysis data from all sample collection sites (C3, C4, L1, L2, L3, L4, PZ1, PZ2, PZ3, BG1, BG2 and BG3) in order to identify similarities between them using the following variables: Ca, Na, K, Mg, Fe, Mn, Cl⁻, SO₄²⁻ and NH₄⁺. The PCA ranked the samples into three groups: Group 1 (C3 and C4), Group 2 (L1 and L2) and Group 3 (L3, L4, PZ1,

PZ2, PZ3, BG1, BG2 and BG3). However, the result was not satisfactory to explain the relationship between regional water resources and the landfill area, because there was no separation of the surface and groundwater samples due to the presence of the raw leachate and the first treatment step of the leachate samples.

Thus, the PCA was applied only to the sites belonging to Group 3, mentioned above (Fig. 3). Two independent PCs were extracted, which explained 75% of the variance. The PC1 was responsible for 55% of total variance and was mainly described by the K, Na, Ca, Mg, SO_4^{2-} and Cl^- variables, that presented positive loadings. The PC2 explained 20% of the total variance and was mainly represented by the variables K, Na, Fe, Mn and SO_4^{2-} . The K and Na exhibit loadings negative while the Fe, Mn and SO_4^{2-} showed loadings positive. The spatial distribution of the variables and samples in the systems, Figure 3A, shows the presence of four groups: Group 1 (L3 and L4), Group 2 (PZ 3), Group 3 (PZ1 and PZ2) and Group 4 (BG1, BG2 and BG3).

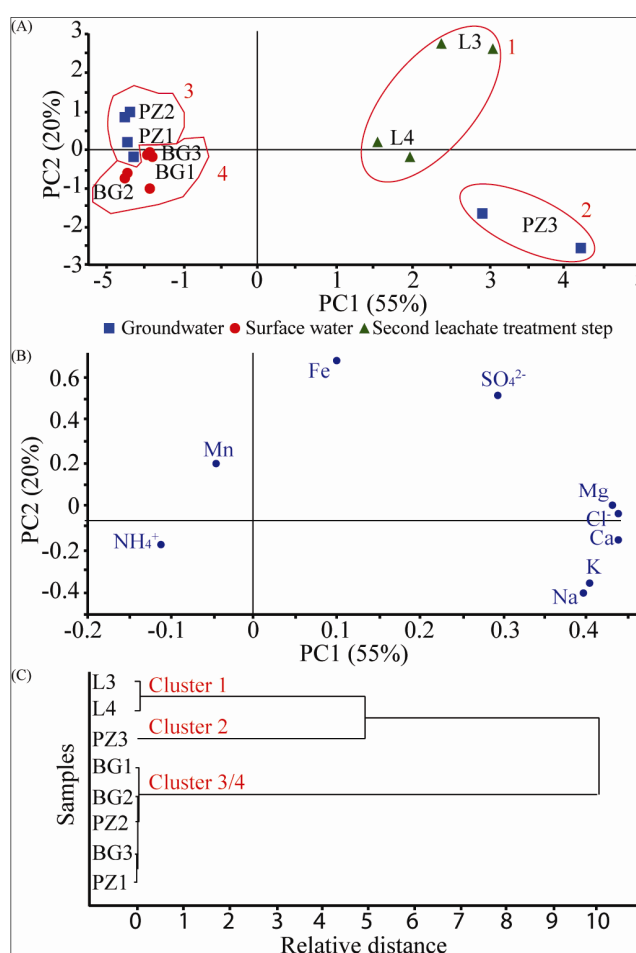


Fig. 3 Principal component analysis for leachate, surface water and groundwater samples (A) PCA Scores graphic, (B) PCA Loadings graphic and (C) HCA

Then, from PCA, it can be observed that PZ3 (Group 2) has more similarities with Group 1 (L3 and L4) than with Group 3 (PZ1 and P2). The distance of the PZ3 from Group 3 is mainly due to Ca, Na, K, Mg and Cl^- , which present high loadings in PC1 and displace PZ3 to the positive score. Thus, PCA shows that there was an increase in the concentration of some variables in PZ3 and this way evidences the influence of leachate percolation from the landfill.

It is observed that in Group 3 it consists of the groundwater samples (PZ1 and PZ2) and Group 4 by the surface water samples (BG1, BG2 and BG3). The separation of these groups happens mainly by PC2. In this way, it is noticed that there are differences between groundwater and surface water samples of the landfill location region. The groundwater samples presented positive scores in the Y-axis and in this way they were more influenced by the variables Fe, Mn and SO₄²⁻ while the surface water samples presented negative scores on the Y-axis and were influenced by the K and Na variables. Thus, the HCA shown in Figure 3C was modeled using only samples belonging to Group 3 reported above.

The HCA performed with all sites sampled (Supplementary material, Fig. S1) presented the same difficulty that PCA for identify the relationship between the regional waters and the landfill leachate, i.e. there was a separation of the leachate sample (C3 and C4) of the samples of the first treatment stage (L1 and L2) and forming a third group composed of the remaining samples (L3, L4, PZ1, PZ2, PZ3, BG1, BG2 and BG3).

The dendrogram separated the samples into three groups: Group 1 (L3 and L4), Group 2 (PZ3) and Group 3 (BG1, BG2, BG3, PZ1 and PZ2). This HCA as PCA showed the similarity between the PZ3 and the L3 and L4 confirming the hypothesis that the leachate from the landfill study is interfering at water quality collected in PZ3. However, by the HCA it was not possible to observe differences between the groundwater and superficial samples as observed in the PCA, since the HCA technique is more robust and provides a more general view of the system.

Multivariate tools applied until now in this study did not demonstrate the interaction of landfill leachate with BG1, located next to the landfill. However, the concentration of NH₄⁺ in the BG1 is significantly higher than those found in other locations, which may indicate recent contamination by leaching, because NH₄⁺ has not yet reduced NO₃⁻. Thus, there are strong indications that the BG1 presents changes in quality arising from the landfill leachate as the PZ3. However, it would be necessary to perform the isotopic analysis through IRMS of the region to identify the origin of these compounds in BG1 seen that the isotopic signature of the each substance is unique providing a means to differentiate the components that are chemically identical (North et al. 2006).

5. Discussion

5.1 Leachate Composition

The results show the improvement in the quality of the leachate considering the studied parameters outgoing of the cells (C3 and C4), passing by the first stabilization lagoons (L1 and L2 - first leachate treatment stage) and arriving in the last stabilization lagoons (L3 and L4 - second leachate treatment stage). Thus, it can be said that the stabilization lagoons improved the quality of the leachate for the parameters investigated. Furthermore, the recirculation of the leachate in the area of landfill can be contributing for the treatment, because the recirculation is considered a method of treatment which helps to stabilize the organic matter present in the grounded waste and that promotes the reduction of the leachate volume by evaporation (Renou et al. 2008).

High concentrations of ammonia found in raw leachate (C3 e C4), are probably due to the determination of amino acids during the decomposition of organic compounds. NH₄⁺ concentrations above 500 mg.L⁻¹ are normally present in leachates from sanitary landfills (Mor et al. 2006; Zhao et al. 2013; Budi et al.

2016; Naveen et al. 2016) and are the main cause of the toxicity of this liquid (Vedrenne et al. 2012), thus leachate can be a risk for regional water resources. The ammonia concentration in the old landfill leachate is fairly high (Renou et al. 2008) the results of this work confirmed that statement because the oldest raw leached (C3) has relatively higher than in younger raw leached (C4).

In this study low concentrations of heavy metals were found however considerable variations in the concentration of these parameters from different landfills have been reported in literature (Mor et al. 2006; Zhao et al. 2013; Amor et al. 2015; Godwin and Oghenekohwiroro 2016). The low concentrations of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni and Pb) may be interpreted by the low concentration of these metals in the waste disposed in the landfill, considering that these residues undergo a screening process (Ribeiro et al. 2015). Furthermore, this low concentrations can be attributed by the retention mechanisms of the sediments and suspended matter, the complexation of metals with organic matter or even the low solubility of these metals in the prevailing conditions (Sisinno and Moreira 1996). Low concentrations of these heavy metals were also found in similar studies (Moravia et al. 2013; Zhang et al. 2013; Godwin and Oghenekohwiroro 2016; Naveen et al. 2016). This way, the results are suggesting that the leachate from the study area is not has potential to cause pollution of some heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni and Pb) because the low concentrations found reduce the toxic effect of these elements.

On the other hand, among the metals that were identified in the leachate the Fe and Mn concentrations in the raw leachate (C3 and C4) were high. The presence of Mn suggests the presence of reducing medium within the waste cell (Godwin and Oghenekohwiroro 2016). Concentrations in the range of 1 mg.L^{-1} may be found in the literature (Oliveira et al. 2014; Grisey and Aleya 2016). High concentrations of Fe between $10\text{-}80 \text{ mg.L}^{-1}$ have also been reported in other studies (Zhang et al. 2013; Chemlal et al. 2014; Godwin and Oghenekohwiroro 2016; Naveen et al. 2016) and may indicate the presence of iron scrap in the waste landfill and that this element is in a leachable form (Al-Raisi et al. 2014; Chemlal et al. 2014).

Leachate from the raw landfill study shows high concentrations of Cl^- (2200 to 3500 mg.L^{-1}) and SO_4^{2-} (750 to 850 mg.L^{-1}). Cl^- concentrations above 1000 mg.L^{-1} are readily found in the leachate from landfills and are due to the presence of a significant amount of soluble salts in landfill waste (Naveen et al. 2016). In the study conducted by Moravia et al. (2013) in a Brazilian landfill found concentrations of Cl^- (2500 mg.L^{-1}) similar to that of this study. The landfill leachate study also showed high Cl^- concentrations may pose a risk to regional water resources. SO_4^{2-} concentration in the range of $7\text{-}700 \text{ mg.L}^{-1}$ is reported in the literature (Zhao et al. 2013; Grisey and Aleya 2016; Mavakala et al. 2016) and the leachate from this study presented values slightly above the values reported in Table 1. NO_3^- concentrations were identified only in the older effluents of L4, which indicates the decomposition and mineralization of organic matter from of raw leachate.

High concentrations of Ca, K, Mg and Na were found indicating the high pollution potential of the leachate studies for surface and groundwater. Other studies report mean values $50\text{-}1600$, $200\text{-}7200$, $30\text{-}15000$ and $70\text{-}7700 \text{ mg.L}^{-1}$ of Ca, K, Mg and Na, respectively (Silva et al. 2004; Zhang et al. 2013; Grisey and Aleya 2016; Naveen et al. 2016). It is noted that the Na concentration is above the mean values described in the literature and represent a risk for the waters near the landfill study. High concentrating of the alkali metal are typically found in leachates and specific to the composition of the waste and the predominant phase of stabilization in the landfill (Christensen et al. 2001; Naveen et al. 2016).

5.2 Water Quality

The investigated surface waters are classified as fresh water, because they have salinity lower than 500 mg.L⁻¹. The pH of the waters is within the allowed range, which similar pH values were found in groundwater in similar studies (Vasanthavigar et al. 2013). Groundwater samples showed similar values for OD normally found for this matrix (0 to 5 mg.L⁻¹) (Feitosa and Filho 2000).

Higher value for NH₄⁺ in BG1 is observed compared to the other BGs. Thus the concentration of ammonia found in BG1 suggests contamination by leachate from the landfill, nevertheless, stable isotopes analysis through Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) should be performed to confirm the origin of the nitrogen the source. The analysis of stable nitrogen isotopes can confirm the origin of the nitrogen by determining the isotopic signature of the leachate and the water (North et al. 2006).

There are changes in the EC of PZ3 and BG1 relative to other PZs and BGs that can indicate the existence of a source of contamination (Singh and Hussian 2016), probably due to landfill leachate because high values of EC in waters close to landfills is indicative of a change in their quality (Mor et al. 2006). Moreover these locations have the highest concentrations of Na, Ca, K, Mg e Cl⁻ since the EC is a measure of the total concentration of dissolved salts present in the water (Rao 2014). Increased K concentration in groundwater is often considered as an indicator of leachate pollution (Christensen et al. 2001; Mor et al. 2006), thus the enrichment of these parameter is indicative of leached entrance of the landfill in these locations.

The level of Cl⁻ and NO₃⁻ found in the PZ3 is significantly higher than the other sites. The concentration of Cl⁻ found in landfill leachate under study is high and thus the level of Cl⁻ identified in PZ3 can be considered indicative of the leachate interaction with the local groundwater, because high concentrations of chloride in groundwater can be attributed to contamination with landfill leachate (Mor et al. 2006; Akinbile and Yusoff 2011). The NO₃⁻ is commonly found in surface water and groundwater contaminated, as is the end product of the aerobic decomposition of the organic substances (Srivastava and Ramanathan 2008; Akinbile and Yusoff 2011). Thus, the concentration of NO₃⁻ found in the PZ3 can be the result of the decomposition of ammonia present in high concentration in leachate from the landfill.

The concentrations of Mn found in PZ2 and BG1, but mainly in PZ3, are probably indicative of the interaction of landfill leachate with these waters, since the leachate from the landfill under study has high concentrations of Mn. The PCA (Figure 3A) clearly showed that PZ3 interacts with the leachate from the study landfill. However, the data from PZ1 and PZ2 presented some altered parameters, mainly heavy metals, PZ1 (Fe, Ni and Pb) and PZ2 (Fe, Mn), but that from the PCA did not configure interaction with the local leachate. Thus, it is assumed that these sites are being influenced in less intense way than the PZ3 and therefore the PCA did not identify with contamination. Another hypothesis, not ruled out, is that PZ1 and PZ2 are being influenced by the local background.

The sampling sites BG2 and BG3 are far from the landfill area and therefore are not within the area of influence of the leachate. Thus, although BG3 presents changes in the levels of Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², it can be stated that the changes do not come from the landfill. Thus, either there is another source of contamination on the site or it is a feature of this type of lagoons. The PCA (Figure 3A) apparently does not show interaction of the leachate with BG1. However it has been observed through the data that set of parameters such as Ca, K, Mg, Na, Mn, Cl⁻ and NH₄⁺ present higher values in BG1 than in BG2. Thus, as previously mentioned a stable isotope study should be carried out and may conclude whether or not there is interaction of the leachate at that site.

6. Conclusions

The results of this study demonstrate that the leachate analyzed in this work has great potential polluter in case of leaks and contact with the waters of its surroundings. However there were low heavy metal concentrations indicating low pollution potential for these elements, probably due to the low solubility of these metals in the medium or the low concentration of these metals in waste. High concentrations of NH_4^+ , K, Na, Ca, Mg were found and represented the main pollutant of this leachate. Multivariate techniques indicated improvement in the quality of the leachate produced in the waste cells with respect to established lagoons present the latest treatment.

The collected groundwater in PZ3 had changed parameters in relation to PZs which means that there was leakage or seepage of leachate reaching the water. This finding change of PZ3 water quality may be evidenced by parameters such as, Cl⁻, EC and alkali metals which consist of landfill leachate contamination indicators e are present in high concentrations in the manure studied. All data analysis techniques show the change in water quality collected at PZ3.

The BG1 presented higher concentration of the alkali metals and NH_4^+ than others BGs. It is very likely that the leachate landfill is percolating into BG1 however, it would be necessary to conduct a stable isotopes analysis to improve the assessment of the origin of the elements.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Institute of Petroleum and Natural Resource (IPR) of the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul for the infrastructure, to the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the research scholarships, and the environmental municipal secretary Osório city by the partnership. João Marcelo Medina Ktezer thank National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq).

References

- Aderemi AO, Oriaku AV, Adewumi GA, Otitolaju AA (2011) Assessment of groundwater contamination by leachate near a municipal solid waste landfill. *African J Environ Sci Technol* 5:933–940. doi: 10.5897/AJEST11.272
- Akinbile CO, Yusoff MS (2011) Environmental impact of leachate pollution on groundwater supplies in Akure, Nigeria. *Int J Environ Sci Dev* 2:81–86.
- Al-Raisi SAH, Sulaiman H, Suliman FE, Abdallah O (2014) Assessment of heavy metals in leachate of an unlined landfill in the Sultanate of Oman. *Int J Environ Sci Dev* 5:60–63. doi: 10.7763/IJESD.2014.V5.451
- Amor C, Torres-Sociás ED, Peres JA, Maldonado MI, Oller I, Malato S, Lucas MS (2015) Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J Hazard Mater* 286:261–268. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.036
- Atmaca E (2009) Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J Hazard Mater* 163:109–114. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.067
- Audebert M, Oxarango L, Duquennoi C, Touze-Foltz N, Forquet N, Clément R (2016) Understanding leachate flow in municipal solid waste landfills by combining time-lapse ERT and subsurface flow modelling – Part II: Constraint methodology of hydrodynamic models. *Waste Manag* 55:176–190. doi: 10.1016/j.wasman.2016.04.005
- Bertossi APA, Menezes JPCD, Cecílio RA, Garcia JDO, Neves MA (2013) Selection and grouping of indicators of water quality using Multivariate Statistics Ana. *Semin Ciências Agrárias* 34:2025–2036. doi: 10.5433/1679-0359.2013v34n5p2025
- Budi S, Suliasih BA, Othman MS, Heng LY, Surif S (2016) Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. *Waste Manag* 55:231–237. doi: 10.1016/j.wasman.2015.09.022
- Chemlal R, Azzouz L, Kernani R, Abdi N, Lounici H, Grib H, Mameri N, Drouiche N (2014) Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. *Ecol Eng* 73:281–289. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.043
- Christensen TH, Kjeldsen P, Bjerg PL, Jensen DL, Christensen JB, Baun A, Albrechtsen H, Heron G (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl Geochemistry* 16:659–718. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00082-2
- Dillenburg SR, Barboza EG (2014) The strike-fed sandy coast of Southern Brazil. *Geol Soc London, Spec Publ* 388:333–352. doi: 10.1144/SP388.16
- Dragović S, Mihailović N, Gajić B (2008) Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72:491–495. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.063

- Feitosa FA, Filho JM (2000) *Hydrogeology: Concepts and Applications*. CPRM/REFO and ABHID/EFPE, Fortaleza
- Fernández DS, Puchulu ME, Georgieff SM (2014) Identification and assessment of water pollution as a consequence of a leachate plume migration from a municipal landfill site (Tucumán, Argentina). *Environ Geochem Health* 36:489–503. doi: 10.1007/s10653-013-9576-1
- Garaj-Vrhovac V, Oreščanin V, Gajski G, Geric M, Ruk D, Kollar R, Brkanac SR, Cvjetko P (2013) Toxicological characterization of the landfill leachate prior/after chemical and electrochemical treatment: A study on human and plant cells. *Chemosphere* 93:939–945. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.059
- Godwin A, Oghenekohwiroro E (2016) Leachate Characterization and Leachate Pollution Index from Landfill Dump Sites in Warri Metropolis, Nigeria. *Int Lett Nat Sci* 57:41–48. doi: 10.18052/www.scipress.com/ILNS.57.41
- Grisey E, Aleya L (2016) Assessing the impact of leachate plumes on groundwater quality in the Etueffont landfill (Belfort, France). *Environ Earth Sci* 75:1–18. doi: 10.1007/s12665-016-5725-z
- Gvozdić V, Čačić L, Brana J, Puntarić D, Vidosavljević D (2012) Chemometric analysis of groundwater quality data around municipal landfill and paper factory and their potential influence on population's health. *Med Glas* 9:91–96.
- Hair JF, Black WC, Babin BJ, Anderson RE, Tatham RL (2009) *Multivariate data analysis*. Bookman, Porto Alegre
- Kim JY, Bhatta K, Rastogi G, Mudulib PR, Doa Y, Kimc D, Pattnaikb AK, Joo G (2016) Application of multivariate analysis to determine spatial and temporal changes in water quality after new channel construction in the Chilika Lagoon. *Ecol Eng* 90:314–319. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.01.053
- Kim TH, Chung SY, Park N, Hamm S, Lee SY, Kim B (2012) Combined analyses of chemometrics and kriging for identifying groundwater contamination sources and origins at the Masan coastal area in Korea. *Environ Earth Sci* 67:1373–1388. doi: 10.1007/s12665-012-1582-6
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol* 32:297–336. doi: 10.1080/10643380290813462
- Kumar M, Ramanathan A, Rao MS, Kumar B (2006) Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Environ Geol* 50:1025–1039. doi: 10.1007/s00254-006-0275-4
- Kumari M, Tripathi S, Pathak V, Tripathi BD (2013) Chemometric characterization of river water quality. *Environ Monit Assess* 185:3081–3092. doi: 10.1007/s10661-012-2774-y
- Kylefors K (2003) Evaluation of leachate composition by multivariate data analysis (MVDA). *J Environ Manage* 68:367–376. doi: 10.1016/S0301-4797(03)00103-8

- Le Bot B, Oulhote Y, Deguen S, Glorennec P (2011) Using and interpreting isotope data for source identification. *TrAC Trends Anal Chem* 30:302–312. doi: 10.1016/j.trac.2010.10.015
- Li J, Zhao L, Qin L, Tian X, Wang A, Zhou Y, Meng L, Chen Y (2016) Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. *Chemosphere* 146:442–449. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.069
- Maia IS, Restrepo JJB, Junior ABDC, Franco D (2015) Evaluation of the biological treatment of landfill leachate Brazilian full-scale system. *Eng Sanit e Ambient* 20:665–675. doi: 10.1590/S1413-41522015020040140926
- Manzur SR, Hossain MS, Kemler V, Khan MS (2016) Monitoring extent of moisture variations due to leachate recirculation in an ELR/bioreactor landfill using resistivity imaging. *Waste Manag* 55:38–48. doi: 10.1016/j.wasman.2016.02.035
- Mavakala BK, Le Faucheur S, Mulaji CK, Laffite A, Devarajan N, Biey EM, Giuliani G, Otamonga J, Kabatusuila P, Mpiana PT, Poté J (2016) Leachates draining from controlled municipal solid waste landfill: Detailed geochemical characterization and toxicity tests. *Waste Manag* 55:238–248. doi: 10.1016/j.wasman.2016.04.028
- Mor S, Ravindra K, Dahiya RP, Chandra A (2006) Leachate Characterization and Assessment of Groundwater Pollution Near Municipal Solid Waste Landfill Site. *Environ Monit Assess* 118:435–456. doi: 10.1007/s10661-006-1505-7
- Moravia WG, Amaral MCS, Lange LC (2013) Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Manag* 33:89–101. doi: 10.1016/j.wasman.2012.08.009
- Mustapha A, Aris AZ, Juahir H, Ramli MF (2013) Surface water quality contamination source apportionment and physicochemical characterization at the upper section of the Jakara Basin, Nigeria. *Arab J Geosci* 6:4903–4915. doi: 10.1007/s12517-012-0731-2
- Naime R, Abreu EF, Abreu JND (2009) Evaluation of social conditions of the workers of the sanitary landfill from Cuiabá, MT. *Estud Tecnológicos em Eng* 4:251–270. doi: 10.4013/ete.20083.09
- Naveen BP, Mahapatra DM, Sitharam TG, Sivapullaiah PV, Ramachandra TV (2016) Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. *Environ Pollut* 1–12. doi: 10.1016/j.envpol.2016.09.002
- Nekoeinia M, Mohajer R, Salehi MH, Moradlou O (2016) Multivariate statistical approach to identify metal contamination sources in agricultural soils around Pb–Zn mining area, Isfahan province, Iran. *Environ Earth Sci* 75:760. doi: 10.1007/s12665-016-5597-2
- North JC, Frew RD, Hale RV (2006) Can stable isotopes be used to monitor landfill leachate impact on surface waters? *J Geochemical Explor* 88:49–53. doi: 10.1016/j.gexplo.2005.08.003

- Oliveira LF, Silva SMCP, Martinez CBR (2014) Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asian clam *Corbicula fluminea* via biomarkers. *Ecotoxicol Environ Saf* 103:17–23. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.01.034
- Oliveira DMD, Santos MJSD, Filho HRS, Cardoso LAM, Souza CTD, Bezerra MA, Souza AS (2015) Multivariate Exploratory Analysis of Metals and Phosphorus Concentrations of Leachates Collected Monthly from a Municipal Sanitary Landfill. *Bull Environ Contam Toxicol* 95:97–101. doi: 10.1007/s00128-015-1559-8
- Peré-Trepat E, Ginebreda A, Tauler R (2007) Comparison of different multiway methods for the analysis of geographical metal distributions in fish, sediments and river waters in Catalonia. *Chemom Intell Lab Syst* 88:69–83. doi: 10.1016/j.chemolab.2006.09.009
- Qin M, Molitor H, Brazil B, Novak JT, He Z (2016) Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell–forward osmosis system. *Bioresour Technol* 200:485–492. doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.066
- Rao NS (2014) Spatial control of groundwater contamination, using principal component analysis. *J Earth Syst Sci* 123:715–728. doi: 10.1007/s12040-014-0430-3
- Read AD, Hudgins M, Harper S, Phillips P, Morris J (2001) The successful demonstration of aerobic landfilling. *Resour Conserv Recycl* 32:115–146. doi: 10.1016/S0921-3449(01)00053-2
- Reid MK, Spencer KL (2009) Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment. *Environ Pollut* 157:2275–2281. doi: 10.1016/j.envpol.2009.03.033
- Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J Hazard Mater* 150:468–493. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.077
- Ribeiro EF, Buss MV, Menezes JCSS (2015) Landfill leachate treatment of municipal solid waste using a coagulant based on tannin, biological treatment and ozonization. *Rev Eng Civ IMED* 2:37–42. doi: 10.18256/2358-6508/rec-imed.v2n2p37-42
- Rocha WFC, Vaz BG, Sarmanho GF, Leal LHC, Nogueira R, Silva VF, Borges CN (2012) Chemometric Techniques Applied for Classification and Quantification of Binary Biodiesel/Diesel Blends. *Anal Lett* 45:2398–2411. doi: 10.1080/00032719.2012.686135
- Silva AC, Dezotti M, Sant’Anna GL (2004) Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55:207–214. doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.013
- Silva TS da, Luiza M, Fari F (2012) GIS Applied to Integrated Coastal Zone and Ocean Management: Mapping, Change Detection and Spatial Modeling for Coastal Management in Southern Brazil. In: *Application of Geographic Information Systems*. InTech Open access publisher, pp 219–240
- Singh S, Hussian A (2016) Water quality index development for groundwater quality assessment of Greater Noida sub-basin, Uttar Pradesh, India. *Cogent Eng* 3:1–17. doi: 10.1080/23311916.2016.1177155

- Singh S, Raju NJ, Gossel W, Wycisk P (2016) Assessment of pollution potential of leachate from the municipal solid waste disposal site and its impact on groundwater quality, Varanasi environs, India. *Arab J Geosci* 9:131. doi: 10.1007/s12517-015-2131-x
- Sisinno CLS, Moreira JC (1996) Evaluation of environmental contamination and pollution at the area under the influence of the Morro do Ceu landfill dump in Niteroi, Rio de Janeiro, Brazil. *Cad Saude Publica* 12:515–523.
- Srivastava SK, Ramanathan AL (2008) Geochemical assessment of groundwater quality in vicinity of Bhalswa landfill, Delhi, India, using graphical and multivariate statistical methods. *Environ Geol* 53:1509–1528. doi: 10.1007/s00254-007-0762-2
- Tauchert E, Schneider S, de Morais JL, Peralta-Zamora P (2006) Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. *Chemosphere* 64:1458–1463. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.064
- Terrado M, Barceló D, Tauler R (2006) Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70:691–704. doi: 10.1016/j.talanta.2006.05.041
- Tomazelli LJ, Dillenburg SR, Villwock JA (2000) Late Quaternary geological history of Rio Grande do Sul coastal plain, southern Brazil. *Rev Bras Geociência* 30:474–476.
- Vasanthavigar M, Srinivasamoorthy K, Prasanna MV (2013) Identification of groundwater contamination zones and its sources by using multivariate statistical approach in Thirumanimuthar sub-basin, Tamil Nadu, India. *Environ Earth Sci* 68:1783–1795. doi: 10.1007/s12665-012-1868-8
- Vedrenne M, Vasquez-Medrano R, Prato-Garcia D, Frontana-Uribeb BA, Ibaneza JG (2012) Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation–flocculation/photo Fenton treatment. *J Hazard Mater* 205–206:208–215. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.060
- Villwock JA, Tomazelli LJ (1995) Coastal geology of Rio Grande do Sul. *Notas técnicas* 8:1–45.
- Zhang Q-Q, Tian B-H, Zhang X, Ghulam A, Fang C, He R (2013) Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Manag* 33:2277–2286. doi: 10.1016/j.wasman.2013.07.021
- Zhao R, Gupta A, Novak JT, Goldsmithc CD, Driskill N (2013) Characterization and treatment of organic constituents in landfill leachates that influence the UV disinfection in the publicly owned treatment works (POTWs). *J Hazard Mater* 258–259:1–9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.026

Supplementary Material

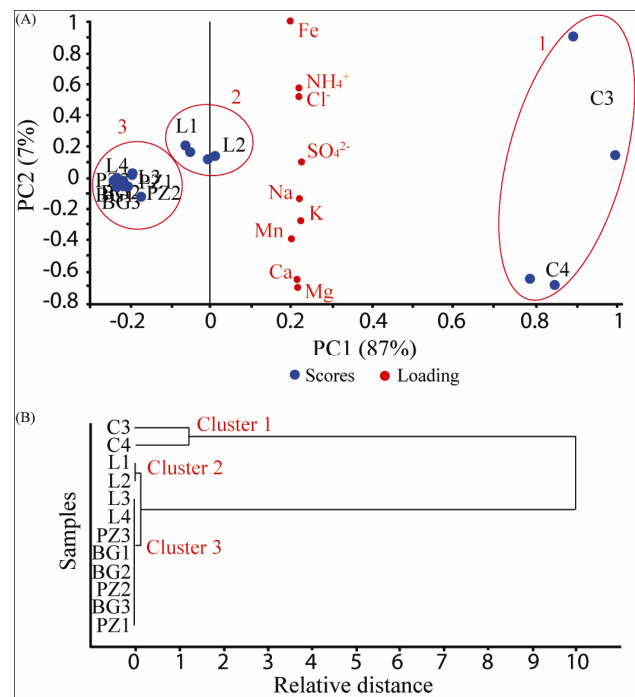


Fig. S1 Multivariate analysis for all samples (A) PCA scores and loading graphic and (B) HCA

4.2. Artigo 2

Environmental monitoring of a landfill area through the application of carbon stable isotopes, chemical parameters and multivariate analysis

Pâmela de Medeiros Engelmann ¹, Victor Hugo Jacks Mendes dos Santos ¹, Cristina Barazzetti Barbieri ², Adolpho Herbert Augustin ¹, João Marcelo Medina Ketzer ¹, Luiz Frederico Rodrigues ^{1*}.

¹ Institute of Petroleum and Natural Resources, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681 – Building 96J, 90619-900, Porto Alegre, Brazil / ² General Institute of Forensics, Street Voluntários da Pátria, 1358 - 3rd floor, 90230-010, Porto Alegre, Brazil.

Corresponding Author

* Tel: +55 51 3320-3689. E-mail: frederico.rodrigues@pucrs.br

Abstract

Leachate produced during the organic matter decomposition process has a complex composition and can cause contamination of surface and groundwaters adjacent to a landfill area. The monitoring of these areas is extremely important for the characterization of the leachate produced and to avoid or mitigate environmental damages. Thus, the present study has the objective of monitoring the area of a Brazilian landfill using conventional parameters (dissolved metals and anions in water) and alternative, stable carbon isotopes parameters ($\delta^{13}\text{C}$ of dissolved organic and inorganic carbons in water) in addition to multivariate analysis techniques. The conventional and alternative parameters together with the multivariate analysis showed that cells of residues are different phases of stabilization of the organic matter and probably C3 already in the methanogenic phase of the decomposition of the residues. In addition, the data showed that the organic matter stabilization ponds present in the landfill are being efficient, improving the quality of the leachate. Enrichment in the heavy ^{13}C isotope in both surface and groundwater suggested contamination in two sampling sites.

KEYWORDS: Landfill; leachate; environmental monitoring; IRMS; stable isotopes; multivariate analysis.

1. Introduction

The population growth coupled with industrialization and urbanization are primarily responsible for the increasing in the indiscriminate disposal of urban solid waste (Lange et al., 2006; Syafalni et al., 2014). The incorrect disposal practices and inappropriate management of these wastes represents great threat to the environment, especially to the quality of nearby water resources (Syafalni et al., 2014; Van Breukelen et al., 2003). Nowadays, the solid waste disposal in sanitary landfills is considered the most appropriate management technique (Aderemi et al., 2011; Manzur et al., 2016). However, the leachate from the biological degradation of the organic matter has a very high pollutant loading, which represents a potential environmental problem (Castañeda et al., 2012; Qin et al., 2016).

Landfill leachate is a dark liquid with foul smell, complex composition with high dissolved contaminant of organic matter, inorganic compounds (e.g. ammonium, calcium, magnesium, sodium, potassium, iron, sulphates, chlorides), heavy metals (e.g. cadmium, chromium, copper, lead, zinc, nickel) and xenobiotic organic compounds (Aderemi et al., 2012; Christensen et al., 2001; Liu et al., 2015; Moravia et al., 2013). The chemical and microbiological composition of the leachate varies between landfills and depends mainly on the characteristics of the residues, age of the landfill, environmental conditions, landfill operational mode and decomposition mechanism of the organic matter (Kjeldsen et al., 2002; Moravia et al., 2013).

The degradation of the organic and inorganic compounds present in the residues in more stable substances occurs from a series of complex reactions, biological and physico-chemical mechanisms (Kjeldsen et al., 2002; Pohland and Harper, 1985). A model composed of the initial phases, transition, acid formation, methane fermentation and final maturation is found in the literature to describe the events within a landfill until the stabilization of the residues (Pohland and Harper, 1985).

One assessment approach for tracing pollution sources is the estimation of carbon pollutant flow and determination of their origin (Porowska, 2015). All the soluble carbon species and their transformation are controlled by redox and acid-base process and are allocated in two categories: (1) dissolved inorganic carbon (DIC) and (2) dissolved organic carbon (DOC) (St-Jean, 2003). Therefore, the analysis of DIC, DOC and their stable isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC) plays an important role in obtaining a better understanding of the carbon cycle, biogeochemical processes and pollutant flow to surface water and groundwater resources (St-Jean, 2003; Zhou et al., 2015). Isotopic signatures of DOC and DIC can also be used to describe and characterize the phase of a municipal solid waste landfill (Wimmer et al., 2013).

Since the isotope ratio is good parameters for tracing of biogeochemical processes and have significant scientific relevance, the DIC and DOC isotopic signature has been widely used for environmental monitoring and was employed in this work for an assessment of leachate containment failures and possible identification of the pollutant influence over the quality parameters of water resources around a landfill area (North et al., 2006; Zhong-ping et al., 2007).

Since a small amount of leachate can compromise the quality of a large volume of water (Barbieri et al., 2014; Kjeldsen et al., 2002), the assessment of the contamination of surface and groundwater surrounding the landfill is one of the main environmental concerns of these areas (Castañeda et al., 2012). Thus, these sites need environmental monitoring programs that are capable of identifying the influence of leachate over the waters resources adjacent to the landfill area (Aderemi et al., 2011; North et al., 2006). Conventional monitoring programs typically involve surface and groundwater periodic sampling for the determination of chemical parameters such as inorganic ions and heavy metals (Castañeda et al., 2012; North et al., 2006). The conventional parameters are important for monitoring programs, however, they usually are limited or ineffective in scenarios where they are strongly influenced by the environment biogeochemistry (e.g., chloride level in coastal areas) or multiple polluting sources (Castañeda et al., 2012; North et al., 2006; Porowska, 2015).

Therefore, the use of other contamination indicators is extremely important in order to help the precise monitoring of the areas of influence of landfills (Benbow et al., 2008). In this way, the use of stable isotopes is a viable alternative which is able to overcome the deficiencies of the conventional parameters used to assess leachate intrusion in adjacent waters (Tazioli and Tazioli, 2005). The use of isotopic methods in studies of water contamination by landfill leachate provide important information on the contaminants, since the isotopic composition of a substance is unique, which allows to differentiate substances that are chemically identical (Benbow et al., 2008; Miljević and Golobočanin, 2007; Tazioli and Tazioli, 2005). Stable carbon isotopes are widely used in studies of this nature since carbon isotopic composition provides valuable information on carbon transfer between the natural environment and landfills because of the distinct carbon isotopic signatures of these two sources (Grossman et al., 2002; Porowska, 2015; Van Breukelen et al., 2003; Wimmer et al., 2013).

Studies show that landfills leachate is normally enriched $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (dissolved inorganic carbon) with values between 0-20 ‰ (Hackley et al., 1996; North et al., 2006, 2004; Porowska, 2015; Van Breukelen et al., 2003; Walsh et al., 1993). In a study conducted in New Zealand, North et al. (2004) reported the presence of contamination in an estuary located near a landfill through the use of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and other parameters. The $\delta^{13}\text{C}$ -DIC values were 20 ‰, -15 ‰ and 16 ‰ for the leachate samples, water samples upstream and downstream,

respectively. In a similar study conducted in Norway, mean values of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ were 7.4 ‰ in leachate, 5.5 ‰ in heavily polluted water samples, -1.3 ‰ in low-pollution samples and -15.5 ‰ in non-polluted samples (Haarstad and Mæhlum, 2013). Thus, studies on the isotopic composition of water may reveal the presence of contamination since natural waters present isotopic depletion of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (-25 to -5 ‰) and water contaminated with landfill leachate present isotopic enrichment of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (Haarstad and Mæhlum, 2013; North et al., 2004; Van Breukelen et al., 2003)

This work has the objective of accessing the water resources around a sanitary landfill and studying the degradation of the organic matter present in the leachate. The study was carried out through the combined monitoring of conventional parameters (metals and anions dissolved in water) and alternative parameters ($\delta^{13}\text{C-DIC}$ and $\delta^{13}\text{C-DOC}$) in leachate, groundwater and surface samples. In addition, multivariate analysis techniques were used to improve the integration and interpretation of the data.

2. Study Area

The present study was carried out in a Municipal Solid Waste Landfill located on the north coast of Rio Grande do Sul State (Southern Brazil) and in geological terms, in the Coastal Plain of Rio Grande do Sul (CPRG) (Fig. 1). The deposits of the CPRG were formed during the Quaternary and accumulated in specific depositional environments: Alluvial Fan Systems, occupying the innermost part of the coastal plain and four distinct systems of the Barrier-Lagoon type (I, II, III and IV), located in seaward direction (Dillenburg and Barboza, 2014; Tomazelli et al., 2000; Villwock and Tomazelli, 1995). The landfill area is located inside the Barreira-Lagoon III System, which consists of porous and permeable sandy shore face, foreshore and aeolian deposits (quartz sand) (Dillenburg and Barboza, 2014; Tomazelli et al., 2000; Villwock and Tomazelli, 1995).

Prior to the installation of the landfill, the same area was used as open dump until 2005. After the installation of the landfill, four waste disposal cells were built, of which the first three (C1, C2 and C3) are already closed and the fourth (C4) is still in operation. In addition, the area has four leachate treatment lagoons (L1, L2, L3 and L4) and three piezometers (PZ1, PZ2 and PZ3) (Fig. 1). The leachate produced during the waste decomposition process in C3 is transferred to L2 and in C4 is transferred to L1 and later the leachate from L1 and L2 is transferred to L3. The L4 only used during flood periods. The waste disposed in the study landfill first passes through a screening process carried out by a local cooperative to withdraw the recyclable.

In the surroundings of the study area there are numerous sand mining areas (Fig. 1). The BG1 is the sand mine site closest to the landfill, approximately 100 m, and thus its water may receive inputs of landfill leachate.

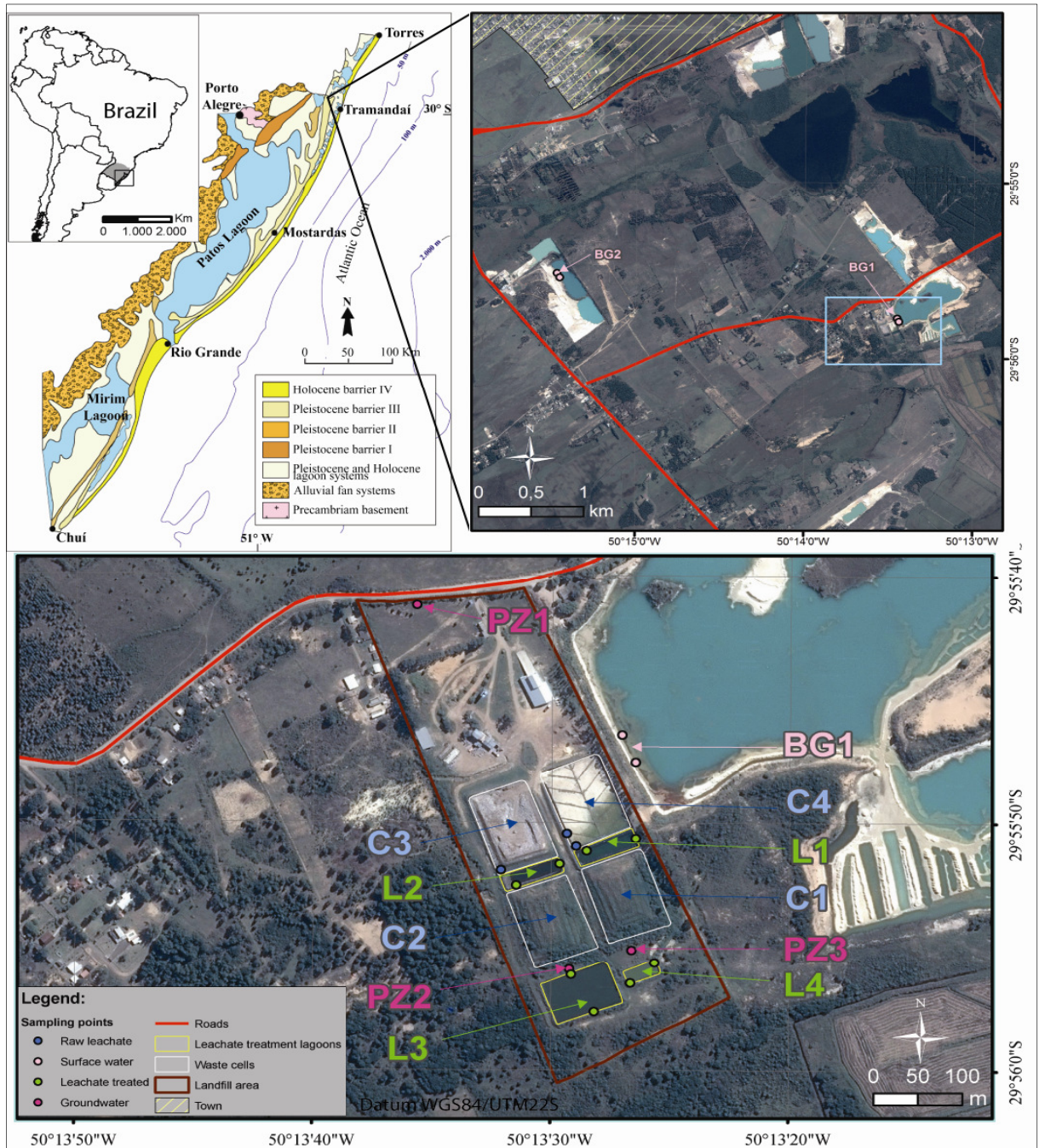


Fig. 1. Location of the study area (C3 and C4 - samples of raw leachate from waste disposal cells; L1, L2, L3 and L4 – samples of leachate from treatment lagoons; PZ1, PZ2 and PZ3 – samples of groundwater; BG1 and BG2 samples of surface water)

3. Materials and Methods

3.1. Sample Description

The environmental monitoring of the present study cover samples of landfill leachate, groundwater and surface water. After the field recognition and landfill area assessment, the collection points were defined and georeferenced, being the sampling spots, as well as the landfill area, presented in the Fig. 1. The samples of raw leachate, wastewater of the treatment lagoons, surface water and groundwater samples are shown in the Table 1.

Table 1. Sample description of the environmental monitoring

Samples	Code
Raw leachate	C3 and C4
Treatment lagoons	L1, L2, L3 and L4
Groundwater	PZ1, PZ2 and PZ3
Surface water	BG1 and BG2

3.2. Sampling Procedures

The sampling of raw leachate and surface water was directly performed in polyethylene bottles (PE) while bailers were applied to the sampling of the groundwater samples. In order to enhance the representativeness of the groundwater samples, the wells were previously purged to remove the stagnant water. All the sampling procedures were performed in duplicate as a quality control procedure to assess the precision of the method, and each replica was split into three parts to apply the specific sample preservation method required by the analyzed parameters (Fig. 2).

The Table 2 presents the parameters analyzed in this study. The aliquot intended for metal analysis was preserved with concentrated acid nitric (HNO_3) while the portion for ammonia analysis was preserved with concentrated sulfuric acid (H_2SO_4). The bottles used to store the samples for analysis of metals, were decontaminated with a solution of 5% (v/v) HNO_3 for approximately 72 hours. After the sampling, all samples were transported to the laboratory and stored at 4 °C until the analyses.

Table 2. Parameters analyzed in this study

Parameters	
Ions	Chlorite (Cl^-) and ammonia (NH_4^+)
Metals	Chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), lead (Pb), nickel (Ni),
Gas Chromatography	Dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC)
Stable Isotope	Dissolved organic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -DOC) and dissolved inorganic carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC)

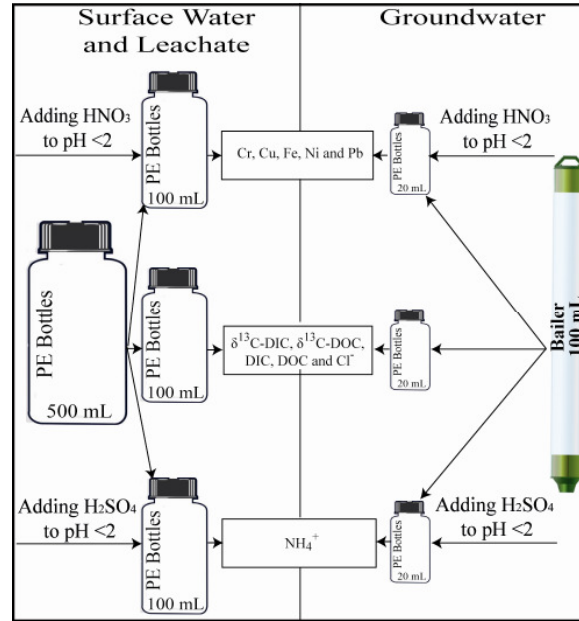


Fig. 2. Sampling procedure scheme of leachate, groundwater and surface water

3.3. Ions Analysis

3.3.1. Chloride. The water and leachate samples were filtered using 0.22 μm filters and analyzed by ion chromatograph (IC, Thermo Scientific, Dionex ICS-5000 dual pump system) after dilution with Milli-Q water (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Table 3 shows the instrumental conditions of IC. The calibration curve was constructed using standard concentrations 2.5, 5, 10, 25, 50 and 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Thermo Scientific – Dionex Seven Anion Standard II).

Table 3. Ion Chromatograph operating conditions

Parameters	
Columns	DionexIonPacAG19 Capillary Guard (2 x 50 mm) and DionexIonPac AS19 Capillary (2 x 250 mm)
Eluent Generation	Thermo Scientific Dionex EGC III KOH with Thermo Scientific Dionex CR-ATC Continuously Regenerated Anion Trap Column
Eluent Flow	0.250 $\text{mL}\cdot\text{m}^{-1}$
KOH concentration = gradient	10 mM (0-10.1 min), 45 mM (10.1-23 min). 10 mM (23-28 min)
Column Temperature	30 $^{\circ}\text{C}$
Suppressor	ASRS 300 (2 mm)
Current	28 mA
Detector	Conductivity
Injection	Manual
Injection Volume	0.4 μL

3.3.2. *Ammonia*. Samples were neutralized with sodium hydroxide (NaOH) because they were previously acidified. Then 0.1 mL of ISA solution was added to reach pH = 13. The determination was performed on electrodes of ammonia (Digimed, DM-23) with constant stirring. The calibration curve was constructed using standard concentrations 5, 10, 50 and 100 mg.L⁻¹ (SpecSol – Standard Ammonia Solution).

3.4. Metals Analysis

Samples were digested to eliminate the organic matter: 25 mL of well-mixed sample was heated in a water bath at 70°C until the volume was reduced to 3 mL. Afterwards, 6 mL of concentrated bidistilled HNO₃ was added and the samples were digested in glass tubes (open vessels) in a block digester for 2.5 hours at 110 °C. However in some samples (C3, C4, L1 and L2) 1 mL of H₂O₂ and 3 mL of concentrated HCl were also added (Fig. A1 in the Appendix A). The digested samples were transferred to a Falcon tube and the volume was completed to 25 mL with water. In order to evaluate the accuracy of the digestion method a spike procedure was carried out.

The samples were analyzed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 7000 DV). Table 4 shows the instrumental conditions. The calibration curve was constructed using standard concentrations 2.5, 5, 10, 50, 100, 200, 500 and 1000 µg.L⁻¹ (Merck – ICP Multi-element Standard Solution IV). Dilutions were performed with Milli-Q water (18,2 MΩ.cm).

Table 4. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry operating conditions

Parameter	
RF frequency	40 MHz
Operating power	1300 W
Plasma Ar flow	15.0 L.min ⁻¹
Auxiliary Ar flow	0.2 L.min ⁻¹
Carrier Ar flow	0.8 L.min ⁻¹
Nebulizer type	Meinhard
Sample flow rate	1.5 mL.min ⁻¹
View	Axial
λ (n.m⁻¹)	
Cr	357.869
Cu	324.752
Ni	232.003
Pb	283.306
Fe	273.955

3.5. Dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon analyses

In this work, the quantification of DIC and DOC concentration was carried out with the GC-2014 Gas Chromatograph - GC (Shimadzu) while the stable isotopic composition of dissolved organic and inorganic carbon was assessed with the GasBench IRMS device (Thermo Fisher Scientific).

3.5.1. Dissolved Inorganic Carbon. Before carrying out the DIC analysis, the 12 mL vial, filled with the sample, was flushed for 5 minutes with a helium flow to remove the atmospheric gases and other interferences. The aliquot employed was 100 μ L for C3, C4, L1 and L2 samples and 500 μ L for the more diluted samples L3, L4, PZ1, PZ2, PZ3, BG1 and BG2.

After the flush procedure, 100 μ L of concentrated phosphoric acid was added and allowed to react for 1 hour to promote the CO₂ release and headspace saturation. The prepared sample is then analyzed in the gas chromatography and IRMS and a summary of the DIC analysis procedure was presented in the supplementary material (Fig. A2 in the Appendix A). The calibration of GC for the DIC quantification was conducted with standard solutions of sodium carbonate (Merck), as previously reported, and the isotope ratio measurements was made against a standard CO₂ in a lab tank (Hansen et al., 2013; Zhong-ping et al., 2007).

3.5.2. Dissolved Organic Carbon. Before carrying out the DOC analysis, the 12 mL vial, filled with the sample and phosphoric acid, was flushed for 5 minutes with a helium flow to remove the DIC and others residual atmospheric gases (Breukelen and Prommer, 2008; Lang et al., 2012; Osburn and St-jean, 2007; Van Geldern et al., 2013; Wimmer et al., 2013; Yang et al., 2015; Yu et al., 2015). The aliquot employed was 100 μ L for C3 and C4 sample and 250 μ L for the more diluted samples L1, L2 L3 and L4.

After the flush procedure, 1 mL of a saturated sodium persulfate solution (400g.L⁻¹) was added, heated to 95-100°C and allowed to react for 1 hour to promote the organic matter oxidation and CO₂ releasing (Lang et al., 2012; Zhou et al., 2015). The prepared sample is then cooled to the room temperature and analyzed in the gas chromatography and IRMS. As recommendation, the calibration of GC for the DOC quantification was conducted with an carbon standard solutions (Sucrose in this work) and the isotope ratio measurements was made against a standard CO₂ in a lab tank (St-Jean, 2003). A summary of the DOC analysis procedure was presented in the supplementary material (Fig. A3 in the Appendix A).

3.6. Gas Chromatography analysis.

The gas chromatograph (Shimadzu) is equipped with a Carboxen capillary column (30 m length, 0.53 mm ID) and operates in isothermal program with 100 μ L sampling loop. The conditions of the methodology can be seen in Table 5.

Table 5. Parameters for the gas chromatography and IRMS analysis

Gas Chromatograph		IRMS	
Parameter	Value	Parameter	Value
Injector Temperature	140°C	Injector Temperature	NA
Sampling Loop	100 µL	Sampling Loop	100 µL
Split Ratio	1:1	Split Ratio	NA
Helium Flow	8.4 mL.min ⁻¹	Helium Flow	1.5 mL.min ⁻¹
Heating Programn	Isothermal	Heating Programn	Isothermal
Column	70°C	Column	60°C
Analysis Time	12 min	Analysis Time	15 min
Detector temperature	250°C	Detector temperature	NA

NA - not applicable

3.7. Stable Isotope Analysis.

The Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) was used to analyze the carbon stable isotopes ratio (¹³C/¹²C). The isotopic signature of the CO₂ is determined with the GasBench II (GB) device, connected to the Delta V Plus mass spectrometer through the ConFlo IV interface (all from Thermo Fisher Scientific). The conditions of the methodology can be seen in Table 5.

Before the analysis, the 12 mL glass vial, capped with a rubber septum, are flushed with high-purity helium, in order to remove any residual atmospheric gases. The autosampler temperature are kept at room temperature in order to reduce the loading of water vapor into the equipment.

After the preparation, the headspace sampling proceeds with steel needle and a helium flow, which carry the CO₂ to an 100µL loop and them to Delta V detector. Inside the GB device, the gases are separated by a Poraplot Q fused-silica (25 m, 0.32 mm) chromatographic column, maintained at 60°C, in a total of 10 injection (every 90 s) per analysis. In the beginning of each analysis, five pulses of standardized CO₂ (δ¹³C = -32.848) were passed in order to proceed with the isotopic ratio calculation (Equations 1 and 2).

$$\delta_{\text{sample}} = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} * 1000 \quad (1)$$

$$\text{Isotope Ratio (R)} = \frac{\text{Abundance of the heavy isotope}}{\text{Abundance of the light isotope}} \quad (2)$$

For each sample, a triplicate of the elemental analyzer combustion was conducted and each ampule was also analyzed in duplicate by IRMS. The δ¹³C results obtained for the samples are expressed in per mille units (‰) and are values relative to the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) international standard for CO₂.

3.8. Statistical Methods

Due the high complexity of environmental samples, large datasets and intrinsic multivariate nature, the use of chemometrics tools have been widely applied in the monitoring programs (Peré-Trepat et al., 2007; Reid and Spencer, 2009; Terrado et al., 2006). The multivariate statistical techniques are especially important in evaluate the stablished relationship between the variables through the simultaneous processing of large datasets (Hair et al., 2009). The aim of these methods in the environmental studies is proceed the data mining and project the data into a smaller, and interpretable, dimension without significant information losses.

The multivariate analysis tools, applied in this work, are the Correlation Matrix (CM), Principal component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) by using the software The Unscrambler X 10.4 (CAMO) without changing of their default settings.

3.8.1. Correlation Matrix. The correlation matrix, resulted from the assessment of the existing relationships between all possible variables pairs, is applied to take a first look in the dataset and visualize their structure and disclose any trends. The relationship value, ranging from -1 to $+1$, indicate the adjustment between the variables (high correlation $n > 0.7$, moderate correlation $0.7 > n > 0.5$ and weak correlation $0.5 > n$) while the signal reveals the type of relationship, with positive values showing direct correlation and negative values inverse correlation (Kumar et al., 2006; Mustapha et al., 2013).

3.8.2. Principal Component Analysis. The PCA is an unsupervised multivariate tool widely applied for the exploratory analysis and descriptive assessment of large datasets. The aim of the PCA is to reduce large variables sets and project them into smaller number of principal components (PCs) while their structure is kept (Rocha et al., 2012; Vasanthavigar et al., 2013). The PCs arrangement, orthogonally plotted to each other, results in maximum explained variance in relative few principal components (Rocha et al., 2012). The data used in the PCA have different units, therefore the data were scaled by dividing each value of the variable by its standard deviation in order that all variables presented the same weight within the analysis.

3.8.3. Hierarchical Cluster Analysis. The Hierarchical Cluster Analysis (HCA) is the statistical method which aims to arrange the samples according with their similarity and present them in a dendrogram (Dragović et al., 2008; Nekoeinia et al., 2016). The X axis of the graph is expressed in relative distance unity and represents the degree of association between the samples (Dragović et al., 2008). As result, the established clusters, groups samples with high correlation degree (Le Bot et al., 2011).

4. Results

4.1. Leachate Composition

The concentration the studied parameters for C3 e C4 are presented in Table 6. The heavy metals concentration at C3 was of 698, 50, 14100, 284 e 152 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and at C4 was 745, 66, 9350, 127, 202 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Cr, Cu, Fe, Ni and Pb, respectively. In relation to the anions, the concentration of Cl^- was of 3540 mg.L^{-1} at C3 and 2140 mg.L^{-1} at C4 and the NH_4^+ concentration was 1208 mg.L^{-1} at C3 and 578 mg.L^{-1} at C4. The isotopic composition showed that C3 is enriched in ^{13}C (18 ‰) while C4 is depleted in ^{13}C (-1 ‰). The concentration of DIC was of 24620 $\text{mg CO}_2\text{.L}^{-1}$ at C3 and 17400 $\text{mg CO}_2\text{.L}^{-1}$ at C4 and the concentration of DOC was of 1290 and 1153 mg C.L^{-1} at C3 and C4, respectively.

Table 6 Leachate composition

Parameters	C3	C4	L1	L2	L3	L4
Cr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	698 \pm 33.1	745 \pm 4.3	404 \pm 3.3	170 \pm 1.9	< 1.1	< 0.4
Cu ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	50.3 \pm 1.7	66.2 \pm 1.3	49.7 \pm 5.3	27.9 \pm 2.1	16.4 \pm 1.9	17.6 \pm 2.5
Fe ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	14062 \pm 221	9335 \pm 40.7	3849 \pm 18.4	3836 \pm 25.6	1928 \pm 10.6	305 \pm 4.5
Ni ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	284 \pm 10.0	127 \pm 1.5	83.6 \pm 3.2	86.6 \pm 2.1	< 3.6	< 1.4
Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	152 \pm 16.3	202 \pm 5.6	119 \pm 10.1	98.7 \pm 5.8	35.1 \pm 3.8	34.0 \pm 13.3
Cl^- (mg.L^{-1})	3537 \pm 44.3	2140 \pm 233.9	1235 \pm 24.5	1188 \pm 46.3	149 \pm 11.8	154 \pm 1.6
NH_4^+ (mg.L^{-1})	1208 \pm 2.8	578 \pm 22.6	104 \pm 2.5	72.6 \pm 5.7	0.2 \pm 0.1	0.1 \pm 0.0
$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (‰)	18.5 \pm 1.0	-1.0 \pm 0.4	7.1 \pm 0.1	23.9 \pm 0.6	-1.3 \pm 0.7	0.2 \pm 0.6
$\delta^{13}\text{C}$ -DOC (‰)	-20.6 \pm 0.2	-20.4 \pm 0.3	-21.8 \pm 0.3	-22.5 \pm 0.1	-16.4 \pm 0.7	-18.8 \pm 0.5
DIC ($\text{mgCO}_2\text{.L}^{-1}$)	24618 \pm 2145	17346 \pm 1846	9423 \pm 736	3482 \pm 206	207 \pm 16.8	134 \pm 2.8
DOC (mgC.L^{-1})	1291 \pm 90.7	1154 \pm 58.3	450 \pm 49.4	296 \pm 18.8	109 \pm 29.1	43.5 \pm 3.6

In the leachate treatment lagoons it was observed that the concentration of metals, anions, DIC and DOC is lower in the last lagoon than in the first lagoons, evidencing that the leachate present in L4 presents less polluting potential than that present in L1 and L2. The concentration in leachate treatment lagoons (L1, L2, L3 and L4) of Cr, Cu, Fe, Ni, Pb varied between 0-400, 15-50, 300-3900, 0-285 and 35-120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and the concentration of Cl^- and NH_4^+ varied between 150-3500 and 0.1-1200 mg.L^{-1} between L1 to L4. The DIC concentration varied between 134-24600 $\text{mg CO}_2\text{.L}^{-1}$ and the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC ranged from 23.9 to -1.0 ‰. The DOC concentration ranged from 45-1300 mg C.L^{-1} and the $\delta^{13}\text{C}$ -DOC varied between -22.5 to -16.4 ‰.

The concentration of DIC, DOC, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC can also be visualized from a Box Plot graph (Fig. 3) of each of these parameters at sampling site. The Fig 3 shows that both the DIC and DOC concentrations are higher in the raw leachate samples (C3 and C4) and decrease as the leachate stabilization process progresses (L1 to L4). The isotopic signature of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC do not present the same behavior due to the

processes inherent to the isotopic fractionation of these elements and also the local factors. The DIC is more enriched in $\delta^{13}\text{C}$ the older sites, i.e. is where the organic matter decomposition process is more advanced (C3 and L2), while the $\delta^{13}\text{C}$ -DOC has an inverse behavior.

This way, it is possible to observe (Fig. 4) that the concentration of DIC and DOC presents a direct linear relationship, since their concentration decreases along the cells and lagoons. Also, both parameters have their isotopic signature linked to the reduction of the total DIC and DOC content along the leachate treatment progress.

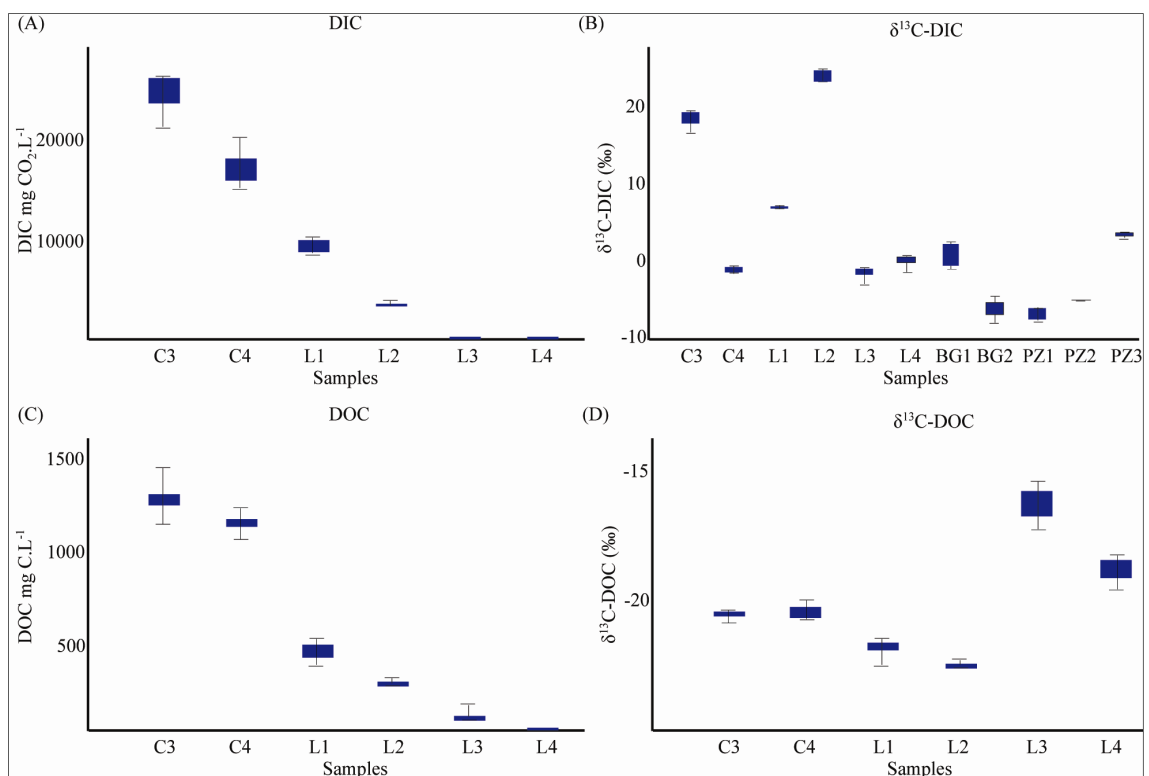


Fig. 3. Box Plot (A) DIC (dissolved inorganic carbon), (B) $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, (C) DOC (dissolved organic carbon) and (D) $\delta^{13}\text{C}$ -DOC

Between the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC parameters, an inverse linear relationship is observed where the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC values from enriched to more depleted values, while the $\delta^{13}\text{C}$ -DOC undergo isotopic enrichment to heavier $\delta^{13}\text{C}$ values along the stabilization process. The graph of the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ -DOC x DOC showed that DOC concentration decreases as there is $\delta^{13}\text{C}$ -DOC isotopic depletion. Graphs of the relationship between $\delta^{13}\text{C}$ -DIC x DIC, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC x DOC e $\delta^{13}\text{C}$ -DOC x DIC were also performed, but no significant relationship was found.

Bivariate graphs were also plotted in order to find any established relationship between the parameters (DIC, DOC, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ and $\delta^{13}\text{C-DOC}$) with the monitored conventional chemical parameters (metals and anions) (Fig. A4, Fig. A5, Fig. A6, Fig. A7 in the Appendix A). No relationship between $\delta^{13}\text{C-DIC}$ and $\delta^{13}\text{C-DOC}$ with metals and anions was evidenced in those Graphs. Thus, it is evident that the isotopic composition of the $\delta^{13}\text{C-DIC}$ and the $\delta^{13}\text{C-DOC}$ of the leachate are related to each other but, in this work, no relation between the isotopic signature and the concentration of the other pollutants was found. However, the evolution of DOC and DIC concentrations showed linear relationships with the progress of anions and metals values along the treatment process.

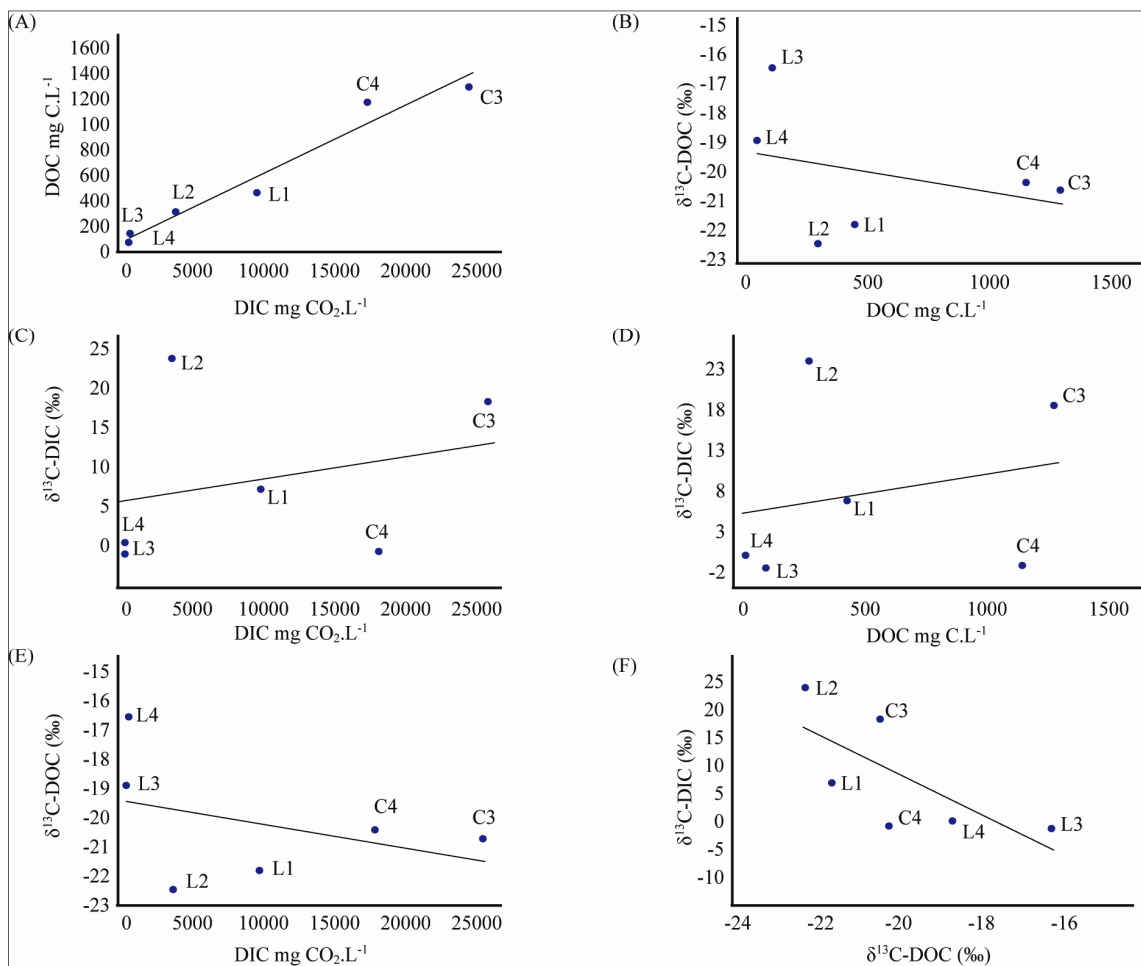


Fig. 4. Scatter plot (A) DOC (dissolved organic carbon) x DIC (dissolved inorganic carbon), (B) $\delta^{13}\text{C-DOC}$ x DOC, (C) $\delta^{13}\text{C-DIC}$ x DIC, (D) DIC, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ x DOC, (E) $\delta^{13}\text{C-DOC}$ x DIC and (F) $\delta^{13}\text{C-DIC}$ x $\delta^{13}\text{C-DOC}$

The CM presented in Table 7 shows the good relationship between the concentration of DIC and DOC with the rest of the studied parameters. Thus, it can be stated that the raw leachate (C3 and C4) are the sites that

present the highest concentration of all parameters studied and that the concentration of these parameters decreases along the leaching treatment lagoons. The CM also confirms the little relationship between the isotope data and the rest of the parameters.

Table 7. Correlation matrix of leachate samples

Parameter	DIC	DOC	$\delta^{13}\text{C-DOC}$	$\delta^{13}\text{C-DIC}$	Cr	Ni	Cu	Fe	Pb	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
DIC	<u>1.00</u>										
DOC	<u>0.98</u>	<u>1.00</u>									
$\delta^{13}\text{C-DOC}$	<u>-0.38</u>	<u>-0.34</u>	<u>1.00</u>								
$\delta^{13}\text{C-DIC}$	<u>0.28</u>	<u>0.22</u>	<u>-0.70</u>	<u>1.00</u>							
Cr	<u>0.96</u>	<u>0.97</u>	<u>-0.46</u>	<u>0.17</u>	<u>1.00</u>						
Ni	<u>0.94</u>	<u>0.90</u>	<u>-0.47</u>	<u>0.56</u>	<u>0.83</u>	<u>1.00</u>					
Cu	<u>0.84</u>	<u>0.87</u>	<u>-0.52</u>	<u>0.06</u>	<u>0.96</u>	<u>0.67</u>	<u>1.00</u>				
Fe	<u>0.98</u>	<u>0.97</u>	<u>-0.33</u>	<u>0.37</u>	<u>0.90</u>	<u>0.96</u>	<u>0.75</u>	<u>1.00</u>			
Pb	<u>0.86</u>	<u>0.91</u>	<u>-0.56</u>	<u>0.20</u>	<u>0.96</u>	<u>0.73</u>	<u>0.97</u>	<u>0.81</u>	<u>1.00</u>		
Cl ⁻	<u>0.97</u>	<u>0.95</u>	<u>-0.48</u>	<u>0.48</u>	<u>0.90</u>	<u>0.99</u>	<u>0.76</u>	<u>0.98</u>	<u>0.82</u>	<u>1.00</u>	
NH ₄ ⁺	<u>0.95</u>	<u>0.93</u>	<u>-0.22</u>	<u>0.33</u>	<u>0.83</u>	<u>0.95</u>	<u>0.64</u>	<u>0.98</u>	<u>0.69</u>	<u>0.96</u>	<u>1.00</u>

High correlation; Moderate correlation; Weak correlation.

In order to better understand and interpret the data, a PCA was also performed (Fig. 5A and Fig. 5B). Two PCs were sufficient to explain 90 % of the explained variance, PC1 (77 %) and PC2 (13 %). The Loading Graph shows how the parameters influence each PC. In this work, the Loading Graph (Fig. 5B) shows that PC1 is strongly associated with all the parameters used in the analysis, but the concentration of the pollutants has a stronger influence than the isotopic composition. On the other hand, it is observed that PC2 presents a greater relation with the isotopic composition and that $\delta^{13}\text{C-DIC}$ and $\delta^{13}\text{C-DOC}$ have inverse contribution to that PC.

4.2. Water composition

The results of water samples are set in Table 8. Higher concentration of Cl⁻ was found in PZ3 (166 mg.L⁻¹) when compared to PZ1 (14 mg.L⁻¹) and PZ2 (12 mg.L⁻¹) while an increase was also found in BG1 (18 mg.L⁻¹) relative to BG2 (8 mg.L⁻¹). NH₄⁺ levels were low in all samples except for BG1 (1 mg.L⁻¹) where a higher concentration was found than at all points studied. Small concentrations of metals even below the limit of detection were found in virtually all surface and groundwater samples. However, the concentration of Fe in PZ1 (653 $\mu\text{g.L}^{-1}$), PZ2 (694 $\mu\text{g.L}^{-1}$) and BG1 (359 $\mu\text{g.L}^{-1}$) were higher than expected.

The $\delta^{13}\text{C}$ -DIC showed a clear isotopic enrichment in the PZ3 (3.5 ‰) samples when compared to the values found in PZ1 (-6.9 ‰) and PZ2 (-5 ‰). In addition, samples of BG1 (0.7 ‰) also presented isotopic enrichment in relation to BG2 (-6.2 ‰) samples. The isotopic composition of the $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in the samples can also be visualized in Fig. 3B, where it is clear that the isotopic signature of PZ3 and BG1 is distinct from the others water samples and that present isotopic enrichment with values similar to some leachate samples.

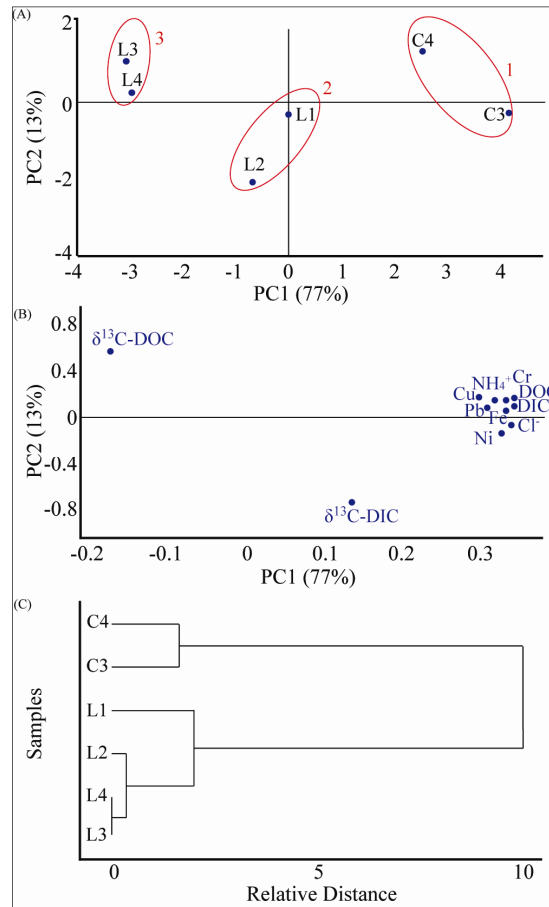


Fig. 5 Multivariate analysis for leachate samples (A) PCA scores graphic, (B) PCA loadings graphic and (C) HCA

Table 8. Water samples composition

Parameters	PZ1	PZ2	PZ3	BG1	BG 2
Cr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.4	< 0.4
Cu ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	< 0.4	< 0.4	< 12.0	< 4.6	< 4.6
Fe ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	653 ± 2.2	694 ± 11.1	63.2 ± 0.7	359 ± 2.0	124 ± 1.6
Ni ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	24.2 ± 1.1	17.1 ± 1.1	41.3 ± 0.8	< 1.4	< 1.4
Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	12.5 ± 4.9	< 6.9	26.0 ± 8.0	< 10.0	< 10.0
Cl ⁻ (mg.L^{-1})	14.0 ± 0.3	11.9 ± 2.0	166 ± 8.3	18.3 ± 0.0	8.2 ± 1.3
NH ₄ ⁺ (mg.L^{-1})	0.4 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.1 ± 0.35	0.1 ± 0.0
$\delta^{13}\text{C}$ -DIC (‰)	-6.9 ± 0.2	-5.0 ± 0.1	3.5 ± 0.6	0.7 ± 0.3	-6.2 ± 1.0

5. Discussion

5.1. Leachate Composition

According to the literature, the concentration of contaminants (heavy metals, suspended solids, salts, ammonia and organic compounds) present in the leachate is higher in newer residues whereas older residues tend to have lower concentrations of contaminants (Iqbal et al., 2015; Zhao et al., 2013). Thus, the concentration of contaminants at C3 (old cell) should be lower than the concentration at C4 (new cell), however, the concentrations of Fe, Ni, Cl⁻, DIC and DOC were higher in C3 than in C4. The results can be justified by the fact that C3 is a closed and covered cell, while C4 is still in operation. In addition, the cells are in different stages of the microbiological waste decomposition, that is, C3 is older and is undergoing a more advanced stabilization process which explains the difference found in some parameters.

The low concentration of metals at C3 and C4 may be interpreted by the low concentration of these metals in the waste disposed in the landfill, considering that these residues undergo a screening process (Ribeiro et al., 2015). Fe was the only metal that presented high concentrations, probably due to the high concentration of this element in the residues of the landfill (Al-Raisi et al., 2014; Chemlal et al., 2014). Another hypothesis is the high concentration of this element in the soil region, which would justify the high concentration found in the leachate. Anions, NH₄⁺ and Cl⁻, are present at high concentrations at C3 and C4 and NH₄⁺ is probably derived from amino acid deamination during the decomposition of organic matter while Cl⁻ is derived from the presence of soluble salts in the residues (Mor et al., 2006; Naveen et al., 2017).

In general, both cells (C3 and C4) have high concentrations of metals, chloride, ammonia, DIC and DOC. It is very difficult to differentiate leachate from the initial and advanced decomposition phases. The isotopic composition of δ¹³C-DIC was, however, a useful parameter to distinguish C3 from C4. The stable isotope fractionation is derived from the biogeochemical processes that occur in the leachate formation and the DIC of a raw leachate are mainly derived from the solubilizing of a carbonate mineral and organic matter mineralization (Jiang et al., 2015; Porowska, 2015; Zhong-ping et al., 2007). The great difference found between the isotopic composition of δ¹³C-DIC in C3 (18 ‰) and C4 (-1 ‰) can be justified by the fact that C3 is a closed cell, i.e., rainwater does not exert as much influence as in C4, where the cell is open. Another factor that contributes to this difference is that C4 residues were recently disposed and are still close to the surface where they are submitted to aerobic processes and therefore present an enrichment in the light, ¹²C isotope (Porowska, 2015) and that the cells are in different stages of decomposition.

In addition, C4 is a new cell and younger fractions of the landfill tend to exhibit lower enrichment in heavier isotopes when purchased in older areas, where the process of organic matter decomposition is in a more advanced stage (Hackley et al., 1996). In older areas, the methanogenic decomposition phase of the residues is usually already established and is responsible for the isotopic enrichment of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ (Hackley et al., 1996; Porowska, 2015). Thus, $\delta^{13}\text{C-DIC}$ was an useful parameter to differentiate old from new leachate, since old leachate was enriched in ^{13}C .

The production of methane from the microbial decomposition of organic matter is carried out in two preferred pathways. One is fermentation of acetate and other simple organic compounds, which produces enriched CO_2 in ^{13}C . The other path of methane production is from the reduction of CO_2 by hydrogen, where the carbon isotopic composition of the DIC will be affected by the preferential reduction of isotopically light CO_2 , making the medium enriched in heavier CO_2 (Walsh et al., 1993). Thus, once the methanogenesis is established, the isotopic composition of the CO_2 in the landfill leachate becomes isotopically heavier (Hackley et al., 1996; Walsh et al., 1993).

As previously commented, the isotopic enrichment of the leachate occurs mainly during the methanogenic phase of decomposition of the residues (Hackley et al., 1996; Walsh et al., 1993). Moreover, other mechanisms may also influence the isotopic composition of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ such as the introduction of atmospheric CO_2 by rainfall, the generation of CO_2 during the aerobic mineralization of organic matter and the generation of DIC during the non-methanogenic degradation of the wastes (Walsh et al., 1993).

According to the literature, during the leachate degradation process, an increase in $\delta^{13}\text{C-DOC}$ values and decrease of DOC concentrations is normally observed (Van Breukelen et al., 2003). In our study similar behavior was observed (Fig. 4b). The enrichment of $\delta^{13}\text{C-DOC}$ in samples L3 and L4 is a result of the degradation of certain organic compounds favoring ^{12}C in relation to ^{13}C Isotopes (Van Breukelen et al., 2003). The isotopic composition of $\delta^{13}\text{C-DOC}$ was similar between the samples collected in C3, C4, L1 and L2, however samples C3 and C4 presented higher concentration of DOC.

Due to the values found for $\delta^{13}\text{C-DIC}$, it was considered that the C3 is already in the methanogenic phase of residues decomposition and thus, the DOC present in the leachate is composed mainly of humic and fulvic acids (Christensen et al., 1998, 1996). On the other hand, the DIC (HCO_3^- , CO_2^- , free CO_2) present in landfill leachate can be derived from several sources and behaves in a way the $\delta^{13}\text{C-DIC}$ becomes enriched as its concentration increases (Palmer et al., 2001; Walsh et al., 1993).

The concentrations of all the studied pollutants decreased along the stabilization lagoons of the leachate, confirming that the process is being efficient, as was observed in PCA (Fig. 5). The isotopic composition of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ in L2 is more enriched in $\delta^{13}\text{C}$ in relation to L1, since L2 receives the oldest leachate (from C3) and L1 receives the leachate from the younger cell (C4). In addition, the decrease in DOC concentration throughout the leachate stabilization process supports, along with the other parameters analyzed, the degradation of organic matter (Van Breukelen et al., 2003).

The final characteristics of the leachate to the studied parameters are within the limits required by Brazilian law to release effluent directly into receiving water bodies, except NH_4^+ (Brazilian Government - Environmental Protection Agency, 2011). Thus, leachate leakage of waste cells or of lagoons of the first treatment stage can be a risk for regional water resources, because this local ammonia concentration is above the maximum level allowed by law. In addition, it is possible that other parameters not investigated in this study are present in high concentrations and may compromise the quality of regional water.

5.2. Water Composition

Low concentrations of metals, except Fe, were found in groundwater and surface water samples, confirming the low polluting potential of the study landfill leachate for heavy metals. Elevated Fe concentrations were observed in PZ1, PZ2 and BG2. However, both PZ1 and BG2 are local whites and thus the Fe concentrations found were not considered from study landfill leachate.

The high concentration of Cl^- found in PZ3 can be indicative of the interaction of landfill leachate with local groundwater, since high concentrations of Cl^- in water could be attributed to percolation of landfill leachate (Akinbile and Yusoff, 2011; Mor et al., 2006). The high concentration of NH_4^+ found in BG1 compared to BG2 suggests that local water quality is being influenced by leachate percolation from the landfill. In BG1 it is also possible to note an increase in Cl^- concentration in relation to BG2.

However, it was through the isotopic composition of $\delta^{13}\text{C-DIC}$ that the hypothesis of percolation of landfill leachate was confirmed in PZ3 and BG1, since ^{13}C isotopic enrichment is typical of water contaminated with landfill leachate (Haarstad and Mæhlum, 2013; North et al., 2004; Porowska, 2015). In addition, leachate samples in this study presented isotopic enrichment, confirming that the leachate from the study landfill is responsible for the alteration of local water quality.

The samples of PZ1 and BG2 exhibit negative $\delta^{13}\text{C-DIC}$ values, typical of natural waters and were similar to values described in the literature (Haarstad and Mæhlum, 2013; North et al., 2004; Van Breukelen et

al., 2003; Wimmer et al., 2013). In PZ2, a slight enrichment of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC was observed in relation to PZ1, however there was no greater evidence that the water quality of the site is also being affected by the landfill leachate.

6. Conclusions

The multivariate analysis of the data showed that the concentration of metals, anions, DIC and DOC is lower in L4 and higher in L1 and L2, showing that the organic matter stabilization process is efficient. On the other hand, the higher concentration of metals, anions, DIC and DOC were obtained in the waste disposal cells (C3 and C4).

The isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC showed a linear inverse relationship, that is, sites where the DIC was enriched in $\delta^{13}\text{C}$ presented values of DOC depleted in $\delta^{13}\text{C}$. The concentration of DIC and DOC had a good relation with the conventional parameters of monitoring, evidencing that the concentration decreases during the stabilization process. Moreover, the isotopic fractionation of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and $\delta^{13}\text{C}$ -DOC in the leachate showed a relation with the reduction of the total concentration of DIC and DOC and that C3 is in the methanogenic phase of waste decomposition.

The results of the present study showed changes in $\delta^{13}\text{C}$ -DIC isotopic composition in the groundwater sample collected in PZ3 and in the freshwater sample BG1 in relation background reference sites, confirming the potential of this technique to assess landfill leachate contamination in water. In addition, the determination of traditional monitoring parameters (Cl^- , NH_4^+ and heavy metals) was important in the determination of contamination, because together with the isotopic data confirmed the contamination of the water by the landfill leachate.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Institute of Petroleum and Natural Resource (IPR) of the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul for the infrastructure, to the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for the research scholarships, and the environmental municipal secretary Osório city by the partnership. João Marcelo Medina Ktezer thank National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

References

- Aderemi, A.O., Adewumi, G.A., Otitoloju, A.A., 2012. Municipal landfill leachate characterization and its induction of glycogen vacuolation in the liver of *Clarias gariepinus*. *Int. J. Environmetal Prot.* 2, 20–24.
- Aderemi, A.O., Oriaku, A. V., Adewumi, G.A., Otitoloju, A.A., 2011. Assessment of groundwater contamination by leachate near a municipal solid waste landfill. *African J. Environ. Sci. Technol.* 5, 933–940. doi:10.5897/AJEST11.272
- Akinbile, C.O., Yusoff, M.S., 2011. Environmental impact of leachate pollution on groundwater supplies in Akure, Nigeria. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 2, 81–86.
- Al-Raisi, S.A.H., Sulaiman, H., Suliman, F.E., Abdallah, O., 2014. Assessment of heavy metals in leachate of an unlined landfill in the Sultanate of Oman. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 5, 60–63. doi:10.7763/IJESD.2014.V5.451
- Barbieri, C.B., Sarkis, J.E.S., Martinelli, L.A., Bordon, I.C.A.C., Mitteregger, H., Hortellani, M.A., 2014. Forensic Evaluation of Metals (Cr, Cu, Pb, Zn), Isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), and C:N Ratios in Freshwater Sediment. *Environ. Forensics* 15, 134–146. doi:10.1080/15275922.2014.890144
- Benbow, T.J., Frew, R.D., Hayman, A.R., 2008. Validation of a rapid and simple method for the preparation of aqueous organic compounds prior to compound specific isotope analysis. *Org. Geochem.* 39, 1690–1702. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.08.008
- Brazilian Government - Environmental Protection Agency (CONAMA), 2011. Resolution No. 430. Environmental Protection Agency, Brasilia, Brazil. <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>
- Breukelen, B.M. Van, Prommer, H., 2008. Beyond the Rayleigh Equation: Reactive Transport Modeling of Isotope Fractionation Effects to Improve Quantification of Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2457–2463. doi:10.1021/es071981j
- Castañeda, S.S., Sugang, R.J., Almoneda, R.V., Mendoza, N.D.S., David, C.P.C., 2012. Environmental isotopes and major ions for tracing leachate contamination from a municipal landfill in Metro Manila, Philippines. *J. Environ. Radioact.* 110, 30–37. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.01.022
- Chemlal, R., Azzouz, L., Kernani, R., Abdi, N., Lounici, H., Grib, H., Mameri, N., Drouiche, N., 2014. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. *Ecol. Eng.* 73, 281–289. doi:10.1016/j.ecoleng.2014.09.043

- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Res.* 30, 3037–3049.
- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Gron, C., Filip, Z., Christensen, T.H., 1998. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 32, 125–135.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochemistry* 16, 659–718. doi:10.1016/S0883-2927(00)00082-2
- Dillenburg, S.R., Barboza, E.G., 2014. The strike-fed sandy coast of Southern Brazil. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 388, 333–352. doi:10.1144/SP388.16
- Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B., 2008. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72, 491–495. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.02.063
- Grossman, E.L., Cifuentes, L.A., Cozzarelli, I.M., 2002. Anaerobic Methane Oxidation in a Landfill-Leachate Plume. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2436–2442. doi:10.1021/es015695y
- Haarstad, K., Mæhlum, T., 2013. Tracing solid waste leachate in groundwater using $\delta^{13}\text{C}$ from dissolved inorganic carbon. *Isotopes Environ. Health Stud.* 49, 48–61. doi:10.1080/10256016.2012.668902
- Hackley, K.C., Liu, C.L., Coleman, D.D., 1996. Environmental Isotope Characteristics of Landfill Leachates and Gases. *Ground Water* 34, 827–836.
- Hair, J.F., Black, W.C., Babin, B.J., Anderson, R.E., Tatham, R.L., 2009. *Multivariate data analysis*. Bookman, Porto Alegre.
- Hansen, T., Gardeler, B., Matthiessen, B., 2013. Technical Note: Precise quantitative measurements of total dissolved inorganic carbon from small amounts of seawater using a gas chromatographic system. *Biogeosciences* 10, 6601–6608. doi:10.5194/bg-10-6601-2013
- Iqbal, H., Anwar Baig, M., Usman Hanif, M., Usman Ali, S.M., Flury, M., 2015. Leaching of Metals, Organic Carbon and Nutrients from Municipal Waste under Semi-Arid Conditions. *Int. J. Environ. Res.* 9, 187–196.
- Jiang, W., Huang, H., Li, N., Zhang, H., Yu, C., 2015. Acetate, DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ evidence for acetoclastic methanogenesis in Songliao Basin, NE China. *J. Pet. Sci. Eng.* 131, 177–183. doi:10.1016/j.petrol.2015.04.040
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and Long-Term

- Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, 297–336.
doi:10.1080/10643380290813462
- Kumar, M., Ramanathan, A., Rao, M.S., Kumar, B., 2006. Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Environ. Geol.* 50, 1025–1039.
doi:10.1007/s00254-006-0275-4
- Lang, S.Q., Bernasconi, S.M., Früh-Green, G.L., 2012. Stable isotope analysis of organic carbon in small ($\mu\text{g C}$) samples and dissolved organic matter using a GasBench preparation device. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 26, 9–16. doi:10.1002/rcm.5287
- Lange, L.C., Alves, J.F., Amaral, M.C.S., Melo Junior, W.R. de, 2006. Sanitary Landfill Leachate Treatment by Fenton Oxidation. *Eng. Sanitária e Ambient.* 11, 175–183.
- Le Bot, B., Oulhote, Y., Deguen, S., Glorennec, P., 2011. Using and interpreting isotope data for source identification. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 302–312. doi:10.1016/j.trac.2010.10.015
- Liu, Z., Wu, W., Shi, P., Guo, J., Cheng, J., 2015. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. *Waste Manag.* 41, 111–118. doi:10.1016/j.wasman.2015.03.044
- Manzur, S.R., Hossain, M.S., Kemler, V., Khan, M.S., 2016. Monitoring extent of moisture variations due to leachate recirculation in an ELR/bioreactor landfill using resistivity imaging. *Waste Manag.* 55, 38–48. doi:10.1016/j.wasman.2016.02.035
- Miljević, N., Golobočanin, D., 2007. Potential Use of Environmental Isotopes in Pollutant Migration Studies. *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* 58, 251–262. doi:10.2478/v10004-007-0015-5
- Mohammadzadeh, H., Clark, I., Marschner, M., St-Jean, G., 2005. Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. *Chem. Geol.* 218, 3–13.
doi:10.1016/j.chemgeo.2005.01.022
- Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R.P., Chandra, A., 2006. Leachate Characterization and Assessment of Groundwater Pollution Near Municipal Solid Waste Landfill Site. *Environ. Monit. Assess.* 118, 435–456.
doi:10.1007/s10661-006-1505-7
- Moravia, W.G., Amaral, M.C.S., Lange, L.C., 2013. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Manag.* 33, 89–101. doi:10.1016/j.wasman.2012.08.009
- Mustapha, A., Aris, A.Z., Juahir, H., Ramli, M.F., 2013. Surface water quality contamination source

- apportionment and physicochemical characterization at the upper section of the Jakara Basin, Nigeria. *Arab. J. Geosci.* 6, 4903–4915. doi:10.1007/s12517-012-0731-2
- Naveen, B.P., Mahapatra, D.M., Sitharam, T.G., Sivapullaiah, P.V., Ramachandra, T.V., 2017. Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. *Environ. Pollut.* 220, 1–12. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.002
- Nekoeinia, M., Mohajer, R., Salehi, M.H., Moradlou, O., 2016. Multivariate statistical approach to identify metal contamination sources in agricultural soils around Pb–Zn mining area, Isfahan province, Iran. *Environ. Earth Sci.* 75, 760. doi:10.1007/s12665-016-5597-2
- North, J.C., Frew, R.D., Hale, R. Van, 2006. Can stable isotopes be used to monitor landfill leachate impact on surface waters? *J. Geochemical Explor.* 88, 49–53. doi:10.1016/j.gexplo.2005.08.003
- North, J.C., Frew, R.D., Peake, B.M., 2004. The use of carbon and nitrogen isotope ratios to identify landfill leachate contamination: Green Island Landfill, Dunedin, New Zealand. *Environ. Int.* 30, 631–637. doi:10.1016/j.envint.2003.12.006
- Osburn, C.L., St-jean, G., 2007. The use of wet chemical oxidation with high-amplification isotope ratio mass spectrometry (WCO-IRMS) to measure stable isotope values of dissolved organic carbon in seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 5, 296–308.
- Palmer, S.M., Hope, D., Billett, M.F., Dawson, J.J.C., Bryant, C.L., 2001. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies. *Biogeochemistry* 52, 321–338.
- Peré-Trepat, E., Ginebreda, A., Tauler, R., 2007. Comparison of different multiway methods for the analysis of geographical metal distributions in fish, sediments and river waters in Catalonia. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 88, 69–83. doi:10.1016/j.chemolab.2006.09.009
- Pohland, F.G., Harper, S.R., 1985. *Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills*. Chicago.
- Porowska, D., 2015. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes. *Waste Manag.* 39, 216–225. doi:10.1016/j.wasman.2015.01.044
- Qin, M., Molitor, H., Brazil, B., Novak, J.T., He, Z., 2016. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell–forward osmosis system. *Bioresour. Technol.* 200, 485–492. doi:10.1016/j.biortech.2015.10.066
- Reid, M.K., Spencer, K.L., 2009. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets:

- The effect of data pre-treatment. *Environ. Pollut.* 157, 2275–2281. doi:10.1016/j.envpol.2009.03.033
- Ribeiro, E.F., Buss, M.V., Menezes, J.C.S.S., 2015. Landfill leachate treatment of municipal solid waste using a coagulant based on tannin, biological treatment and ozonization. *Rev. Eng. Civ. IMED* 2, 37–42. doi:10.18256/2358-6508/rec-imed.v2n2p37-42
- Rocha, W.F.C., Vaz, B.G., Sarmanho, G.F., Leal, L.H.C., Nogueira, R., Silva, V.F., Borges, C.N., 2012. Chemometric Techniques Applied for Classification and Quantification of Binary Biodiesel/Diesel Blends. *Anal. Lett.* 45, 2398–2411. doi:10.1080/00032719.2012.686135
- Sisinno, C.L.S., Moreira, J.C., 1996. Evaluation of environmental contamination and pollution at the area under the influence of the Morro do Ceu landfill dump in Niteroi, Rio de Janeiro, Brazil. *Cad Saude Publica* 12, 515–523.
- St-Jean, G., 2003. Automated quantitative and isotopic (^{13}C) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 419–428. doi:10.1002/rcm.926
- Syafalni, S., Zawawi, M.H., Abustan, I., 2014. Isotopic and Hydrochemistry Fingerprinting of Leachate Migration in Shallow Groundwater at Controlled and Uncontrolled Landfill Sites. *World Appl. Sci. J.* 31, 1198–1206. doi:10.5829/idosi.wasj.2014
- Tazioli, A., Tazioli, G.S., 2005. Landfill contamination problems: a general perspective and engineering geology aspects. *G. di Geol. Appl.* 1, 203–211. doi:10.1474/GGA.2005-01.0-20.0020
- Terrado, M., Barceló, D., Tauler, R., 2006. Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70, 691–704. doi:10.1016/j.talanta.2006.05.041
- Tomazelli, L.J., Dillenburg, S.R., Villwock, J.A., 2000. Late Quaternary geological history of Rio Grande do Sul coastal plain, southern Brazil. *Rev. Bras. Geociência* 30, 474–476.
- Van Breukelen, B.M., Roling, W.F.M., Groen, J., Griffioen, J., Van Verseveld, H.W., 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 65, 245–268. doi:10.1016/S0169-7722(03)00003-2
- Van Geldern, R., Verma, M.P., Carvalho, M.C., Grassa, F., Delgado-Huertas, A., Monvoisin, G., Barth, J.A.C., 2013. Stable carbon isotope analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) and dissolved organic carbon (DOC) in natural waters - Results from a worldwide proficiency test. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 27, 2099–2107. doi:10.1002/rcm.6665

- Vasanthavigar, M., Srinivasamoorthy, K., Prasanna, M. V., 2013. Identification of groundwater contamination zones and its sources by using multivariate statistical approach in Thirumanimuthar sub-basin, Tamil Nadu, India. *Environ. Earth Sci.* 68, 1783–1795. doi:10.1007/s12665-012-1868-8
- Villwock, J.A., Tomazelli, L.J., 1995. Coastal geology of Rio Grande do Sul. *Notas técnicas* 8, 1–45.
- Walsh, D.C., LaFleur, R.G., Bopp, R.F., 1993. Stable Carbon Isotopes in Dissolved Inorganic Carbon of Landfill Leachate. *Gr. Water Manag.* 16, 153–167.
- Wimmer, B., Hrad, M., Huber-Humer, M., Watzinger, A., Wyhlidal, S., Reichenauer, T.G., 2013. Stable isotope signatures for characterising the biological stability of landfilled municipal solid waste. *Waste Manag.* 33, 2083–2090. doi:10.1016/j.wasman.2013.02.017
- Yang, Q., Zhong, Y., Zhong, H., Li, X., Du, W., Li, X., Chen, R., Zeng, G., 2015. A novel pretreatment process of mature landfill leachate with ultrasonic activated persulfate: Optimization using integrated Taguchi method and response surface methodology. *Process Saf. Environ. Prot.* 98, 268–275. doi:10.1016/j.psep.2015.08.009
- Yu, K., Gan, Y., Zhou, A., Han, L., Liu, Y., 2015. A persulfate oxidation method for stable isotope analysis of dissolved organic carbon and the influence of inorganic ions on the results. *Int. J. Mass Spectrom.* 392, 63–68. doi:10.1016/j.ijms.2015.09.006
- Zhao, J., Lu, X., Luo, J., Liu, J.-Y., Xu, Y., Zhao, A., Liu, F., Tai, J., Qian, G., Peng, B., 2013. Characterization of fresh leachate from a refuse transfer station under different seasons. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 85, 631–637. doi:10.1016/j.ibiod.2013.05.012
- Zhong-ping, L., Ming-xin, T., Li-wu, L., Zuo-dong, W., Li, D., Ming-feng, Z., 2007. Determination of Isotope Composition of Dissolved Inorganic Carbon by Gas Chromatography-Conventional Isotope-ratio Mass Spectrometry 35, 1455–1458.
- Zhou, Y., Guo, H., Lu, H., Mao, R., Zheng, H., Wang, J., 2015. Analytical methods and application of stable isotopes in dissolved organic carbon and inorganic carbon in groundwater. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29, 1827–1835. doi:10.1002/rcm.7280

Appendix A

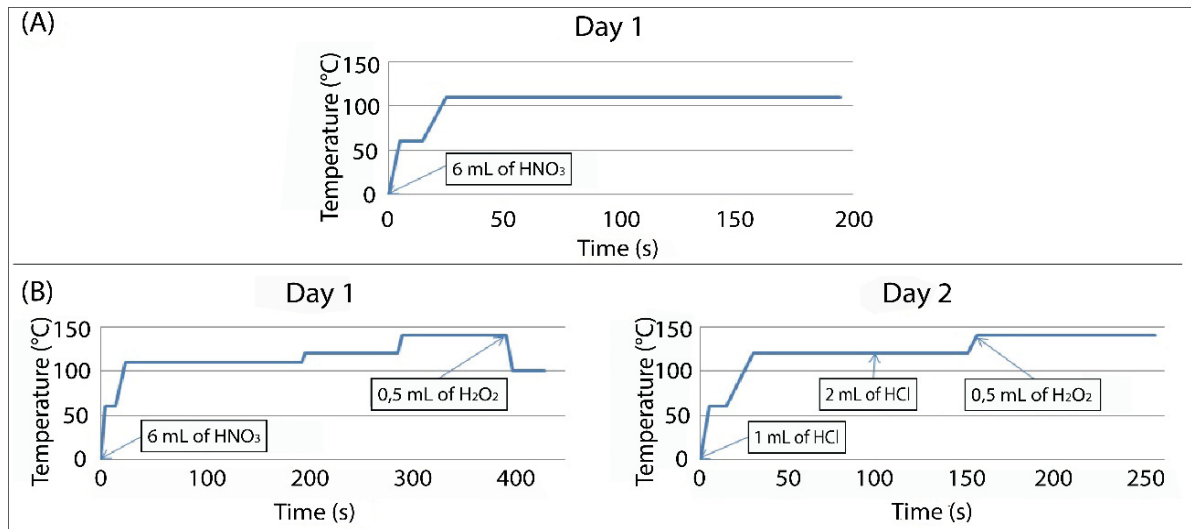


Fig. A1 (A) Digestion of the less concentrated samples (BG1, BG2, BG3, L4 and L3) and (B) Digestion of highly concentrated samples (L2, L1, C4 and C3)

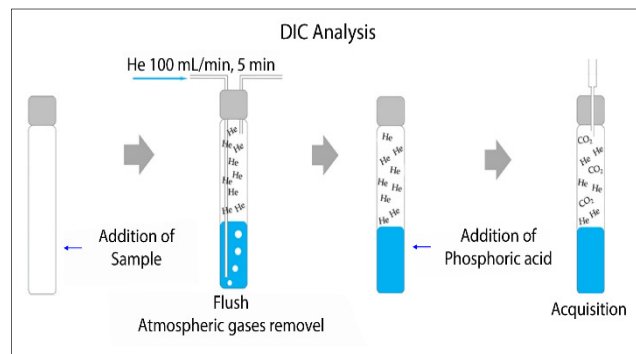


Fig. A2 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC analysis procedure

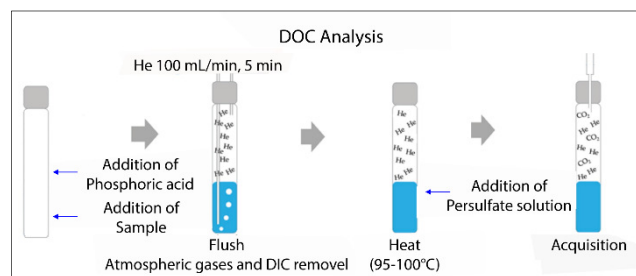


Fig. A3 $\delta^{13}\text{C}$ -DOC analysis procedure

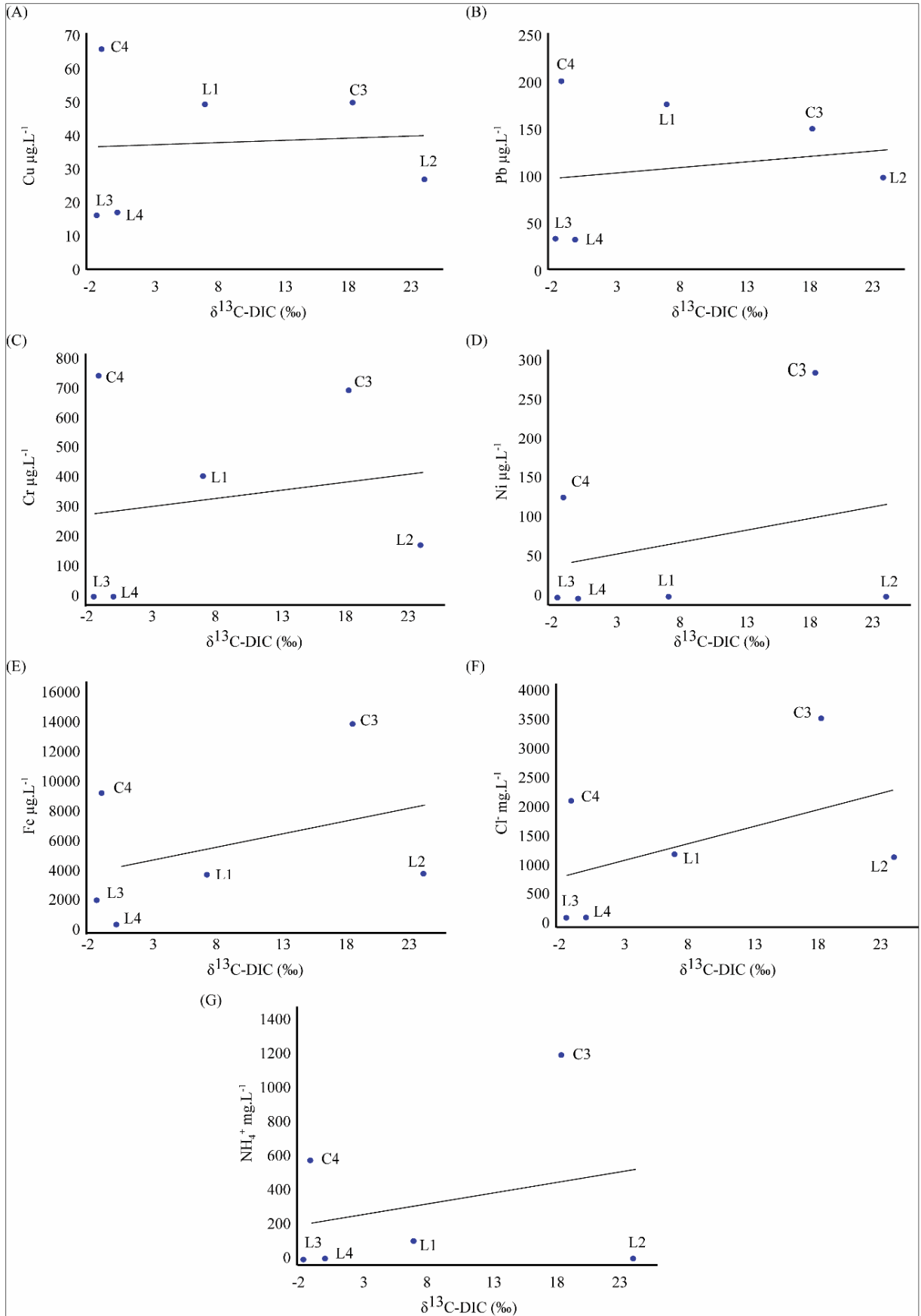


Fig. A4 Bivariate graph (A) Cu x $\delta^{13}\text{C-DIC}$, (B) Pb x $\delta^{13}\text{C-DIC}$, (C) Cr x $\delta^{13}\text{C-DIC}$, (D) Ni x $\delta^{13}\text{C-DIC}$, (E) Fe x $\delta^{13}\text{C-DIC}$, (F) Cl⁻ x $\delta^{13}\text{C-DIC}$ and (G) NH₄⁺ x $\delta^{13}\text{C-DIC}$

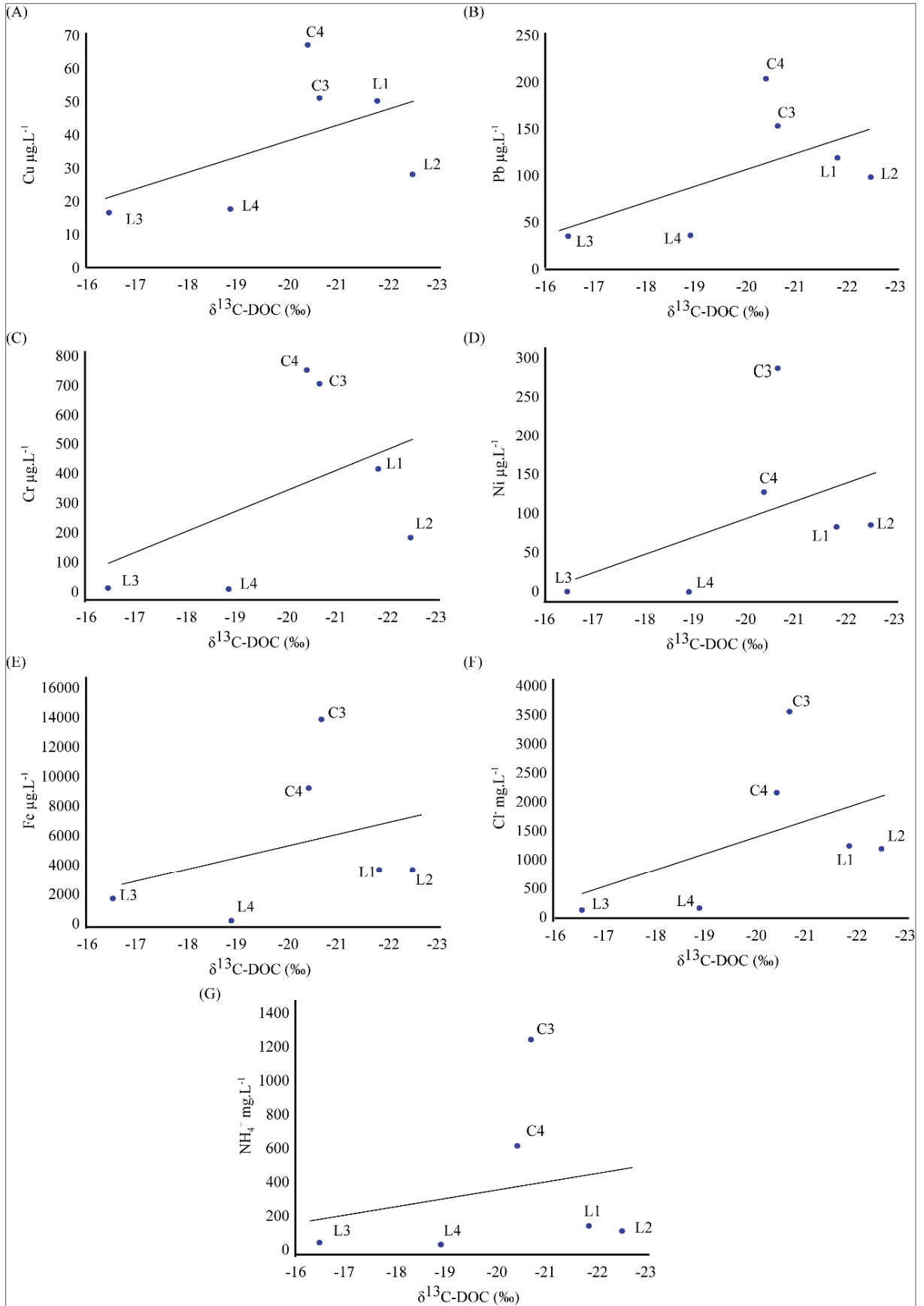


Fig. A5 Bivariate graph (A) Cu x $\delta^{13}\text{C-DOC}$, (B) Pb x $\delta^{13}\text{C-DOC}$, (C) Cr x $\delta^{13}\text{C-DOC}$, (D) Ni x $\delta^{13}\text{C-DOC}$, (E) Fe x $\delta^{13}\text{C-DOC}$, (F) Cl^- x $\delta^{13}\text{C-DOC}$ and (G) NH_4^+ x $\delta^{13}\text{C-DOC}$

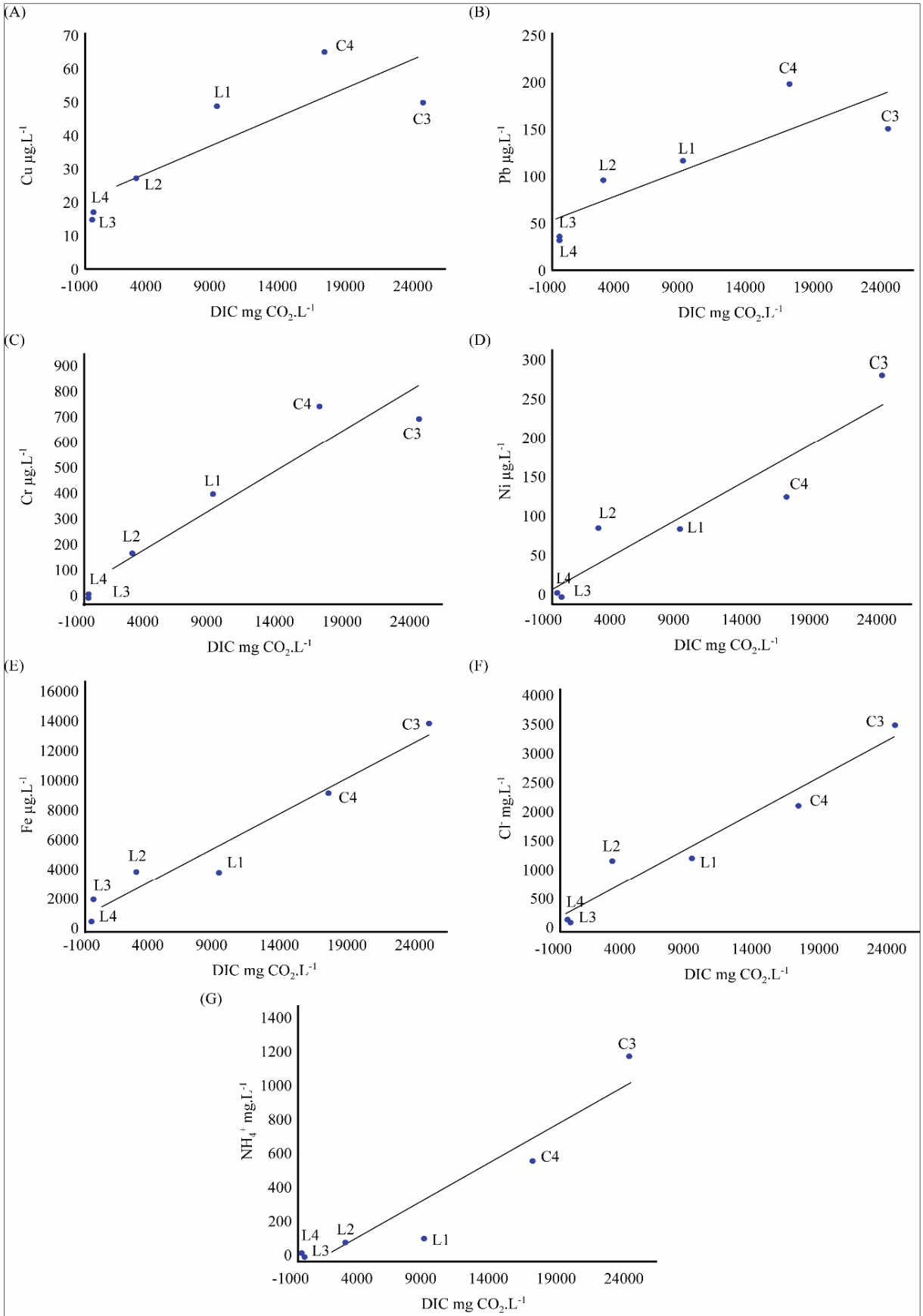


Fig. A6 Bivariate graph (A) Cu x DIC, (B) Pb x DIC, (C) Cr x DIC, (D) Ni x DIC, (E) Fe x DIC, (F) Cl⁻ x DIC and (G) NH₄⁺ x DIC

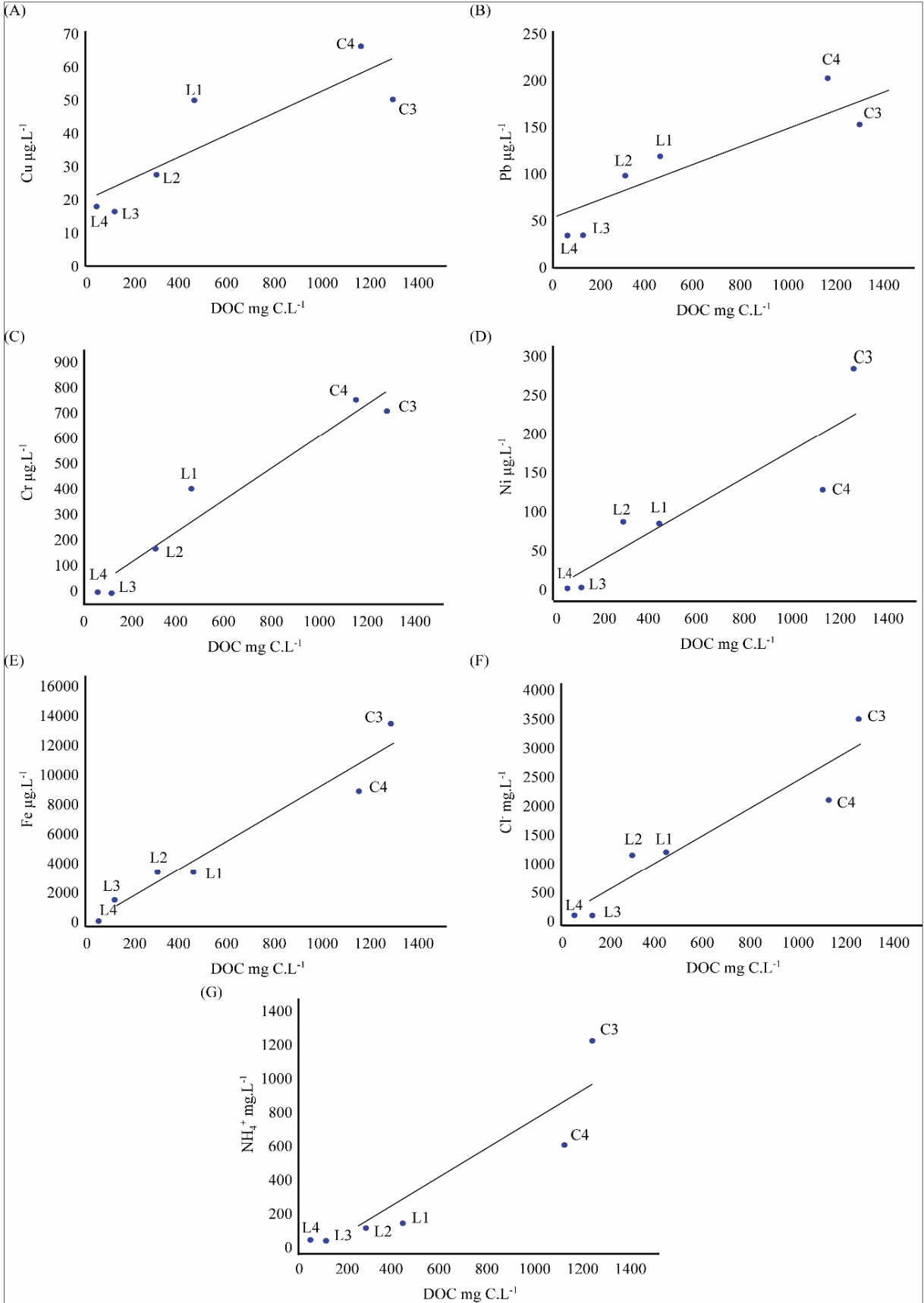


Fig. A7 Bivariate graph (A) Cu x DOC, (B) Pb x DOC, (C) Cr x DOC, (D) Ni x DOC, (E) Fe x DOC, (F) Cl⁻ x DOC and (G) NH₄⁺ x DOC

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo demonstram que o lixiviado bruto (C3 e C4) analisado neste trabalho tem grande potencial poluidor em caso de vazamentos e contato com as águas de seu entorno. No entanto, houve baixas concentrações de metais pesados indicando um baixo potencial de poluição para estes elementos, provavelmente devido à baixa solubilidade destes metais no meio ou à baixa concentração destes metais nos resíduos. Foram encontradas concentrações elevadas de NH_4^+ , K, Na, Ca, Mg que representaram o principal poluente deste lixiviado.

Através dos parâmetros convencionais de monitoramento se observou semelhanças entre o lixiviado da C3 e da C4. No entanto, a composição isotópica do $\delta^{13}\text{C-DIC}$ apresentou diferenças entre as amostras C3 e C4, evidenciando que esses locais se encontram em diferentes fases de decomposição da matéria orgânica e que essa técnica apresenta potencial para esse tipo de estudo visto que lixiviados mais antigos apresentam enriquecimento isotópico do $\delta^{13}\text{C-DIC}$.

As maiores concentrações de poluentes foram encontradas nas células de descarte de resíduos (C3 e C4). E a análise multivariada dos dados demonstrou que a concentração de poluente diminui ao longo das lagoas de estabilização do lixiviado, mostrando que o processo de estabilização da matéria orgânica está sendo eficiente.

A composição isotópica do $\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta^{13}\text{C-DOC}$ mostrou uma relação inversa, isto é, os locais enriquecidos em $\delta^{13}\text{C-DIC}$ apresentaram valores menos enriquecidos em $\delta^{13}\text{C-DOC}$. A concentração de DIC e DOC apresentou boa relação com os parâmetros convencionais de monitoramento, evidenciando que a concentração diminui durante o processo de estabilização. Além disso, o fracionamento isotópico de $\delta^{13}\text{C-DIC}$ e $\delta^{13}\text{C-DOC}$ no lixiviado mostrou uma relação com a redução da concentração total de DIC e DOC.

Através dos parâmetros convencionais de monitoramento e das técnicas de análise multivariada observou-se alterações na qualidade da água coletada no PZ3 em relação aos outros PZs. As alterações foram evidenciadas principalmente pelos níveis de cloreto, condutividade elétrica e metais alcalinos que consistem em indicadores de contaminação de lixiviados em aterro e estão presentes em altas concentrações no chorume estudado. Com as técnicas tradicionais também foi notado pequenas alterações nos níveis de metais alcalinos e NH_4^+ no BG1 em relação aos outros BGs, no entanto, somente com esses dados não foi possível confirmar a influência do aterro na qualidade da água superficial.

A análise de isótopos estáveis do $\delta^{13}\text{C-DIC}$ foi extremamente importante para confirmar a contaminação no PZ3 já evidenciada pelos parâmetros convencionais e para apontar que as alterações encontradas na qualidade da água coletada no BG1 são provenientes do lixiviado. Visto que ambos os laçais apresentaram enriquecimento isotópico do $\delta^{13}\text{C-DIC}$, comportamento típico apresentado em águas contaminadas por lixiviados de aterros sanitários. O estudo mostrou que a técnica de análise de isótopos estáveis é eficiente para estudar contaminação de águas com lixiviado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELWAHEB, A.; Moncef, Z.; Hamed, B. D. Landfill Leachate Generation and Its Impact on Water at an Urban Landfill (Jebel Chakir, Tunisia). **Hydrology Current Research**, v. 3, n. 128, p. 2, 2012.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR: 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

_____. NBR 13895: Construção de poços de monitoramento e amostragem – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1997a.

_____. NBR 13896: Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997b.

_____. NBR 10004: Classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ABRELPE. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama de resíduos sólidos no Brasil - 2009. São Paulo: Abrelpe, 2009.

_____. Panorama de resíduos sólidos no Brasil - 2011. São Paulo: Abrelpe, 2011.

_____. Panorama de resíduos sólidos no Brasil - 2013. São Paulo: Abrelpe, 2013.

_____. Panorama de resíduos sólidos no Brasil - 2014. São Paulo: Abrelpe, 2014.

ADEREMI, A. O. et al. Assessment of groundwater contamination by leachate near a municipal solid waste landfill. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 11, p. 933-940, 2011.

APHA. American public Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20^a ed. Washington: APHA, 1998.

ASSAD, L. Aplicação de política nacional para resíduos sólidos pode transformar lixo em dinheiro. **Ciência e Cultura**, v. 64, n. 3, 2012.

ATEKWANA, E. A.; Krishnamurthy, R. V. Investigation landfill-impacted groundwater seepage into headwater streams using stable carbon isotopes. **Hydrological Processes**, v. 18, p. 1915-1926, 2004.

ATEKWANA, E. A.; KRISHNAMURTHY, R. V. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: application of a modified gas evolution technique. **Journal of Hydrology**, v. 205, p. 265-278, 1998.

BAEDECKER, M. J.; Back, W. Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill. **Ground Water**, v. 17, p. 429-437, 1979.

BARBIERI, C. B. **Caracterização de crime ambiental de poluição por meio de abordagem multiparamétrica e incorporando incerteza de amostragem**. São Paulo. 2015. 195p. Tese (Doutorado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, Brasil.

BARROS, M. J. G. **Utilização de *Wetlands* no Tratamento de Lixiviado de Aterros Sanitários**. Rio de Janeiro. 2013. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

BATISTA, J. R. X. et al. Isótopos ambientais na água subterrânea de Picos-PI. In: **X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**: 1998, São Paulo. Anais do X

Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: ABAS, 1998. v. 2. p. 115-124.

BENBOW, T. J.; FREW, R. D.; HAYMAN, A. R. Validation of a rapid and simple method for the preparation of aqueous organic compounds prior to compound specific isotope analysis. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1690-1702, 2008.

Brandão, C. J. et al. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.**

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília: CONAMA, 2005. 27 p.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Brasília: CONAMA, 2008. 11 p.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 404, de 11 de novembro de 2008. Brasília: CONAMA, 2008. 3 p.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Brasília: CONAMA, 2011. 9 p.

_____. Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010). Brasília: Diário Oficial da União, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 01 de ago. 2015.

_____. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2011. 32p.

BREUKELLEN, B. M. V. et al. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 65, p. 245–268, 2003.

BRITO-PELEGRINI, N. N.; Pelegrini R. T.; Paterniani, J. E. S. Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário. **Minerva**, v. 4, n. 1, p. 85-93, 2007.

BRITO-PELEGRINI, N. N., et al. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, v. 6, n. 3, p. 219-228, 2009.

CASTAÑEDA, S. S. et al. Environmental isotopes and major ions for tracing leachate contamination from a municipal landfill in Metro Manila, Philippines. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 110, p. 30-37, 2012.

CASTILHOS, A. B. et al. **Resíduos Sólidos Urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. 294p.

CAXITO, F. A.; Silva, A. V. Isótopos estáveis: fundamentos e técnicas aplicadas à caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios. **Revista Geonomos**, v. 23, n. 1, p. 10-17, 2015.

CEMPRE. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento integrado. São Paulo: CEMPRE, 2010.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Aterros Sanitários em Valas. São Paulo: CETESB, 1997.

_____. Texto explicativo Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2014.

CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied geochemistry**, v. 16, n. 7, p. 659-718, 2001.

CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, p. 1702-1703, 1961.

DEFRA. DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS. **Review of Environmental and Health Effects of Waste Management: municipal solid waste and similar wastes**. DEFRA Publications, 2004. 420p.

ELK, A. G. H. P. V. Redução de emissões na disposição final. Rio de Janeiro: IBAM, 2007.

EL-SALAM, M. M. A.; Abu-Zuid, G. I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of advanced research**, v. 6, n. 4, p. 579-586, 2015.

ESTEVES, A. F. **Fundamentos de limnologia**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602p.

FARQUHAR, G. J.; Rovers, F. A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FARIA, F. S. **Índice da Qualidade de Aterros de Resíduos Urbanos - IQA**. Rio de Janeiro. 2002. 311p. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

FEAM. FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Orientações básicas para Operação de Aterro Sanitário. Belo Horizonte: FEAM, 2006. 36p.

FERNÁNDEZ, D. S.; Puchulu, M. E.; Georgieff, S. M. Identification and assessment of water pollution as a consequence of a leachate plume migration from a municipal landfill site (Tucumán, Argentina). **Environ Geochem Health**, v. 36, p. 489–503, 2014.

FERREIRA, A. G. **Estudo dos lixiviados das frações do aterro sanitário de São Carlos–SP por meio da caracterização físico-química**. São Carlos. 2010. 134p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, Brasil.

FINLAY, J. C. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. **Biogeochemistry**, v. 62, n. 3, p. 231-252, 2003.

FILHO, J. L. et al. Aspectos de saneamento ambiental da baixa do CAIC no bairro lagoa seca na cidade de Apodi-RN. **Revista Científica do IFAL**, v. 1, n. 2, 2011.

FIGLIARO, F. A. **Avaliação de um sistema integrado de tratamento de resíduos sólidos urbanos e de chorume, com ênfase na fase metanogênica**. Belo Horizonte. 2002. 175p. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

FRITZ, P. et al. Storn runoff analyses using environmental isotopes and major ions. In: **Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology**. Viena, 1976, p. 111-130.

FURUYA, V. R. B. et al. Abundância natural do isótopo estável de carbono (^{13}C) de alguns itens alimentares e sua contribuição no crescimento de juvenis de pintado, *Pseudoplatystoma corruscans* (Agassiz, 1829) (Osteichthyes, Pimelodidae). **Acta Scientiarum: Biological and Health Sciences**, v. 24, n. 2, p. 493-498, 2002.

GOUDAR, C. T.; Ganji, S. H.; Pujar, B. G. Substrate inhibition kinetics of phenol biodegradation, **Water Environmental Research**, v. 72, n. 1, p. 50-55, 2000.

GOMES, L. P. et al. Critérios de seleção de áreas para disposição final de resíduos sólidos. In: **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. São Carlos: RiMa, ABES, 2001. p. 145-164.

GUIMARÃES, P. D.; Assis, C. M. Avaliação do processo de implantação do aterro sanitário no município de ribeirão das neves–MG. In: **Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**: 2014, Belo Horizonte.

HAARSTAD, K.; Mæhlum, T. Tracing solid waste leachate in groundwater using $\delta^{13}\text{C}$ from dissolved inorganic carbon. **Isotopes in environmental and health studies**, v. 49, n. 1, p. 48-61, 2013.

HACKLEY, K. C., Liu, C. L., Coleman, D. D. Environmental isotope characteristics of landfill leachates and gases. **Ground Water**, v. 34, n. 5, p. 827– 836, 1996.

HAN, D. et al. Evaluation of the impact of an uncontrolled landfill on surrounding groundwater quality, Zhoukou, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 136, p. 24-39, 2014.

HENDRY, J. J. Do isotopes have a place in ground-water studies? **Ground Water**, v. 26, p. 410-415, 1988.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico - 2008. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. Londrina. 2012. 155p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Centro de Tecnologias e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, Brasil.

KEMERICH, P. D. C. Caracterização do solo em área submetida a derramamento de lixiviado decorrente de aterro sanitário. **Revista Monografias Ambientais**, v. 14, n. 1, p. 2950–2959, 2014.

KIELING, C. D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. **Geochemistry Cosmochemistry**, v. 24, p. 277-298, 1961.

KIM, K. W. et al. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4356-4364, 2005.

KJELDSEN, P. et al. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

LABANOWSKI, J.; Pallier, V.; Feuillade-Cathalifaud, G. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. **Journal of hazardous materials**, v. 179, n. 1, p. 166-172, 2010.

LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LECHNER, P.; Lahner, T.; Binner, E. Reactor landfill experiences gained at the Breitenau Research Landfill in Austria. In: **Sixteenth International Madison Waste Conference**: 1993, Madison. Anais... Madison: University of Wisconsin-Madison, 1993, p. 169-180.

LINO, I. C. **Seleção de áreas para implantação de aterros sanitários: análise comparativa de métodos**. Rio Claro. 2007. 85p. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciência Exatas, Universidade Estadual Paulista, Brasil.

LOUREIRO, S. M. **Índice de qualidade no sistema da gestão ambiental em aterros de resíduos sólidos urbanos-IQS**. Rio de Janeiro. 2005. 489p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

MAIA, L. S. **Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterros de resíduos**. Rio de Janeiro. 2012. p. 177. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

MARQUES, F. B. R. **Avaliação dos Procedimentos de Operação em Aterros Sanitários no Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro. 2010. p. 183. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Faculdade de Engenharia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

MARTINELLI, L. A. et al. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 144p.

MCCARTY, P. L. In: **Anaerobic Biological Treatment Processes: Advances in Chemistry**. Energetics and kinetics of anaerobic treatment. Washington: American Chemical Society, 1971.

MICHENER, R.; LAJTHA, K. **Stable isotopes in ecology and environmental science**. 2^a ed. Boston: Blackwell Publishing, 2008. 566p.

MILJEVIĆ, N.; Golobočanin, D. Potential use of environmental isotopes in pollutant migration studies. **Archives of Industrial Hygiene and Toxicology**, v. 58, n. 2, p. 251-262, 2007.

MONTEIRO, J. H. P. et al. Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

MUÑOZ, S. I. S. **Impacto ambiental na área do aterro sanitário e incinerador de resíduos sólidos de Ribeirão Preto, SP: Avaliação dos níveis de metais pesados**. Ribeirão Preto. 2002. 158p. Tese (Doutorado em Enfermagem) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Brasil.

NAGARAJAN, R.; Thirumalaisamy, S.; Lakshumanan, E. Impact of leachate on groundwater pollution due to non-engineered municipal solid waste landfill sites of erode city, Tamil Nadu, India. **Iranian journal of environmental health science & engineering**, v. 9, n. 1, p. 35, 2012.

NAGENDRAN, R. et al. Phytoremediation and rehabilitation of municipal solid waste landfills and dumpsites: A brief review. **Waste Management**, v. 26, n. 12, p. 1357-1369, 2006.

NAIME, R.; Abreu E. F.; Abreu, J. N. Avaliação das condições de trabalho dos catadores da central de triagem de lixo do aterro sanitário de Cuiabá, MT. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, n. 3, p. 251-270, 2008.

NASCIMENTO, M. C. B. **Seleção de sítios visando a implantação de aterros sanitários com base em critérios geológicos, geomorfológicos e hidrológicos.** São Paulo. 2001. 140p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Geociência). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil.

NORTH, J. C, Frew, R. D., Hale, R. V. Can stable isotopes be used to monitor landfill leachate impact on surface waters?. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 88, p. 49-53, 2006.

NORTH, J. C. Frew, R. D.; Peake, B. M. The use of carbon and nitrogen isotope ratios to identify landfill leachate contamination: Green Island Landfill, Dunedin, New Zealand. **Environment international**, v. 30, n. 5, p. 631-637, 2004.

PALMER, S. M. et al. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: evidence from carbon isotope studies. **Biogeochemistry**, v. 52, n. 3, p. 321-338, 2001.

PARKER, A. **In: Practical Waste Management.** Behavior of wastes in landfill methane generation. Chichester: John Wiley & Sons, 1983. p. 223-234.

PEREIRA, A. L.; Benedito, E. Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. **Revista Biociências**, v. 13, n. 3, p. 16-27, 2008.

PIERO, M; Brunella, R; Giovanni L. Efeitos ambientais e econômicos positivos associados ao monitoramento do chorume e das emissões de biogás em aterros. **Conexão acadêmica**, n. 3, 2012.

POHLAND, F.G.; Harper, S.R. **Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfill.** Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1986. 182p.

POROWSKA, D. Determination of the origin of dissolved inorganic carbon in groundwater around a reclaimed landfill in Otwock using stable carbon isotopes. **Waste Management**, n. 39, p. 216-225, 2015.

PORTELLA, M. O.; Ribeiro, J. C. J. Aterros sanitários: aspectos gerais e destino final dos resíduos. **Revista Direito Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 1, p. 115-134, 2014.

RANK, D. et al. In: **Tracer Hydrology**. Environmental isotopes study at the Breitenau experimental landfill (Lower Austria). Rotterdam: Balkema, 1992. p. 173-177.

REES, J. F. Optimization of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control. **Journal of Chemistry Technology Biotechnology**, v. 30, p. 458-465, 1980a.

_____. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 30, p. 161-175, 1980b.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008.

SANTOS, A. A. **Qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de influência do aterro sanitário de Cuiabá-MT**. Cuiabá. 2008. 112p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental). Instituto de Física, Programa Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil.

SANTOS L. S. et al. Utilização de isótopos estáveis para análise da interação da água superficial e água subterrânea num estudo de filtração de margens. In: **XVI Congresso Brasileiro de águas subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços**: 2010, São Paulo. Anais... São Paulo: ABAS, 2010, p. 1-14.

SANTOS, F. F.; Rezende, M. O. O. Influência do meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 1-15, 2002.

SISINNO, C. L.; Moreira, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.

SILVA, C. F. **Relação entre carbono orgânico dissolvido (COD) e elementos metálicos em águas naturais da porção leste do quadrilátero ferrífero-MG.** Ouro Preto. 2013. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.

SILVA, C. M. S. V. et al. Isótopos ambientais como identificadores de aquíferos explorados na bacia sedimentar do cariri. **In: XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos:** 2007, São Paulo. Anais... São Paulo: ABRH, 2007, p. 1-10.

SILVEIRA, C. S.; Júnior, G. C. S. O uso de isótopos ambientais em estudos hidrogeológicos no Brasil: uma resenha crítica. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 25, p. 25-43, 2002.

SOUZA, R. F. **Caracterização do Carbono Dissolvido na Solução do Solo de um Fragmento Florestal na Amazônia Ocidental, Rondônia.** Rondônia. 2010. 44 p. Monografia (Graduação em Licenciatura Plena de Matemática). Universidade Federal de Rondônia, Brasil.

TAZIOLI, A.; Tazioli, G. S. Landfill contamination problems: a general perspective and engineering geology aspects. **Giornale di Geologia Applicata**, n. 1, p. 203-211, 2005.

TELES, D. R. S.; Azevedo, A. E. G. D.; Santos, C. P. L. D. Caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 2, p. 291-301, 2010.

WALSH, D. C.; Lafleur, R. G.; Bopp R. F. Stable carbon isotopes in dissolved inorganic carbon of landfill leachate. **Ground Water Management**, n. 16, p. 153-167, 1993.

WHITICAR, M. J.; Faber, E.; Schoell, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate formation – Isotope evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 693-709, 1986.

WILBERG, K. Q.; Rubio, J. **Oxidação de compostos fenólicos em solução aquosa com enzima peroxidase de extratos vegetais**. Porto Alegre. 2003. 312p. Tese (Doutorado em Engenharia de minas), Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

WIMMER, B. et al. Stable isotopic signatures for characterising the biological stability of landfilled municipal solid waste. **Waste Management**, v. 33, p. 2083-2090, 2013.

YANG, Q. et al. A novel pretreatment process of mature landfill leachate with ultrasonic activated persulfate: Optimization using integrated Taguchi method and response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 268-275, 2015.

YU, K. et al. A persulfate oxidation method for stable isotope analysis of dissolved organic carbon and the influence of inorganic ions on the results. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 392, p. 63-68, 2015.

7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

ENGELMANN, P. M.; Pires, J. P.; Oliveira, G. S.; Santos, V. H. J. M.; Lourega, R. V. Rodrigues, L. F. . Monitoramento ambiental de um aterro sanitário através da análise do $\delta^{13}\text{C}$ do DIC em chorume e água superficial por IRMS. **In: XXII Encontro de Química da Região Sul**, Joinville, 2015.

ENGELMANN, P. M.; Santos, V. H. J. M.; Bruzza, E. C.; Moser, L. I.; Pires, J. P.; Barbieri, C. B.; Augustin, A. H.; Goudinho, F. S.; Ketzer, J. M. M.; Rodrigues, L. F. . Monitoramento Ambiental dos recursos hídricos da região de um aterro sanitário utilizando a técnica de análise de isótopos estáveis de carbono. **In: 18° Encontro Nacional de Química Analítica**, Florianópolis, 2016.

ENGELMANN, P. M.; Moser, L. I. ; Goudinho, F. S.; Ketzer, J. M. M.; Rodrigues, L. F. . Monitoramento ambiental dos recursos hídricos da região de um aterro sanitário do litoral norte/RS. **In: 10° Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, Porto Alegre, 2016.

ENGELMANN, P. M.; Pires, J. P.; Santos, V. H. J. M.; Bruzza, E. C.; Moser, L. I.; Barela, P. S.; Moraes, D. P.; Barbieri, C. B.; Augustin, A. H.; Goudinho, F. S.; Ketzer, J. M. M.; Rodrigues, L. F. . Utilização de análise multivariada como ferramenta de identificação da contaminação das águas subterrâneas. **In: XXIII Encontro de Química da Região Sul**, Santa Maria, 2016.

8. TRABALHOS FUTUROS

Após o fim deste trabalho observou-se a possibilidade de realização de outros estudos para dar sequência a este estudo. Citamos as seguintes possibilidades a serem estudadas:

- a) Realização de monitoramento temporal do aterro sanitário;
- b) Utilização de outros isótopos estáveis (nitrogênio e hidrogênio) como parâmetros alternativos aos estudos no presente trabalho;
- c) Realização de estudos para tratamento adequado do lixiviado para poder ser descartado em corpos receptores;
- d) Realização de estudo hidrogeológico na área para determinação do fluxo de água subterrânea;
- e) Aplicação destas técnicas em outros aterros sanitários.

ANEXO A

Apresenta-se neste Anexo os Valores Máximos Permitidos (VMP) para parâmetros orgânicos e inorgânicos (Tabela A.1) e as condições (Tabela A.2) de lançamento de efluentes diretamente em um corpo receptor (CONAMA, 2011).

Tabela A.1. Valores Máximos Permitidos (VMP) para os parâmetros orgânicos e inorgânicos de lançamento de efluente diretamente em corpos receptores (CONAMA, 2011).

Parâmetro (mg.L⁻¹)	VMP (mg.L⁻¹)
Parâmetros Inorgânicos	
Arsênio total	0,5
Bário Total	5,0
Boro Total	5,0
Cádmio Total	0,2
Chumbo Total	0,5
Cianeto Total	1,0
Cianeto Livre	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo Hexavalente	0,1
Cromo Trivalente	1,0
Estanho Total	4,0
Ferro Dissolvido	15,0
Fluoreto Total	10,0
Manganês Dissolvido	1,0
Merúrio Total	0,01
Níquel Total	2,0
Nitrogênio Amoniacal Total	20,0
Prata Total	0,1
Selênio Total	0,3
Sulfeto	1,0
Zinco Total	5,0
Parâmetros Orgânicos	
Benzeno	1,2
Clorofórmio	1,0
Dicloeteno	1,0
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
Fenóis Totais	0,5
Tetracloroeto de Carbono	1,0
Tricloroeteno	1,0
Tolueno	1,2
Xileno	1,6

Tabela A.2. Condições de Lançamento de efluentes diretamente em corpos receptores (CONAMA, 2011).

Condições	Valores Permitidos
pH	5-9
Temperatura	< 40 °C
Materiais Sedimentáveis	1 mL.L ⁻¹
Vazão Máxima	1,5 x a vazão média do período
Óleos Minerais	20 mg.L ⁻¹
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	50 mg.L ⁻¹
Material Flutuante	Ausente
DBO	Remoção Mínima de 60%

ANEXO B

Apresenta-se na Tabela B.1 as condições de lançamento exigidas caso o efluente seja destinado à estação de tratamento de esgoto antes do descarte em corpos receptores (CONAMA, 2011).

Tabela B.1. Condições de lançamento de efluentes oriundos de estações de tratamento de esgoto.

Condições	Valores Permitidos
pH	5-9
Temperatura	< 40°C
Materiais Sedimentáveis	1 mL.L ⁻¹
Óleos e Graxas	100 mg.L ⁻¹
Material Flutuante	Ausente
DBO	Máximo de 120 mg.L ⁻¹

ANEXO C

Apresenta-se na Tabela C.1 os VMP pela Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) para o consumo humano e pela Resolução N° 396 do CONAMA (CONAMA, 2008) para a utilização da água de quatro formas distintas.

Tabela C.1. Valores Máximos Permitidos (VMP) pela legislação para usos distintos das águas subterrâneas

Parâmetro (mg.L ⁻¹) ^a	VMP (Brasil, 2011)	VMP (CONAMA, 2008)			
		Consumo Humano	Dessedentação de Animais	Irrigação	Recreação
Alumínio	0,2	0,2	5	5	0,2
Amônia	1,5	-	-	-	-
Antimônio	0,005	0,005	-	-	-
Arsênio	0,01	0,01	0,2	-	0,05
Bário	0,7	0,7	-	-	1
Berílio	-	0,004	0,1	0,1	-
Boro	-	0,5	5	0,5	1
Cádmio	0,005	0,005	0,05	0,01	0,005
Chumbo	0,01	0,01	0,1	5	0,05
Cianeto	0,07	0,07	-	-	0,1
Cloreto	250	250	-	100-700	400
Cobalto	-	-	1	0,05	-
Cobre	2	2	0,5	0,2	1
Cor Aparente	15	-	-	-	-
Coliformes Termotolerantes	Ausente ^b	Ausente ^b	200 ^b	-	1000 ^b
Cromo (Cr III + Cr VI)	0,05	0,05	1	0,1	0,05
Dureza	500	-	-	-	-
Enterococos	-	-	-	-	100 ^b
E. Coli	Ausente ^b	Ausente ^b	200 ^b	-	800 ^b
Ferro	0,3	0,3	-	5	0,3
Fluoreto	1,5	1,5	2	1	-
Lítio	-	-	-	2,5	-
Manganês	0,1	0,1	0,05	0,2	0,1
Merúrio	0,001	0,001	0,01	0,002	0,001
Molibdênio	-	0,07	0,15	0,01	-
Níquel	0,07	0,02	1	0,2	0,1

Continuação...

Parâmetro (mg.L ⁻¹) ^a	VMP (Brasil, 2011)	VMP (CONAMA, 2008)			
		Consumo Humano	Dessedentação de Animais	Irrigação	Recreação
Nitrato	10	10	90	-	10
Nitrito	1	1	10	1	1
Selênio	0,01	0,01	0,05	0,02	0,01
Sódio	200	200	-	-	300
SDT	1000	1000	-	-	-
Sulfato	250	250	1000	-	400
Turbidez	5	-	-	-	-
Urânio	0,03	0,015	0,2	0,01	-
Vanádio	-	0,05	0,1	0,1	-
Zinco	5	5	24	2	5

a Exceto Cor Aparente (Unidade Hazen – uH), pH (não possui unidade) e Turbidez (Unidade de Turbidez – UT). b Em 100 mL.

ANEXO D

Apresenta-se na Tabela D.1 os VMP pela Resolução N^o 357 do CONAMA, de 17 de março de 2005 para águas superficiais doces que são classificadas em quatro categorias distintas.

Tabela D.1. Valores Máximos Permitidos (VMP) para as quatro classes de águas superficiais doces.

Parâmetros (mg.L ⁻¹) ^a	VMP			
	Classe 1 ^b	Classe 2 ^c	Classe 3 ^d	Classe 4 ^e
Alumínio Dissolvido	0,1	0,1	0,2	0,2
Antimônio	0,005	0,005	-	-
Arsênio Total	0,01	0,01	0,033	0,033
Bário Total	0,7	0,7	1	1
Berílio Total	0,04	0,04	0,1	0,1
Boro Total	0,5	0,5	0,75	0,75
Cádmio Total	0,001	0,001	0,01	0,01
Chumbo Total	0,01	0,01	0,033	0,033
Cianeto Livre	0,005	0,005	0,022	0,022
Cloreto Total	250	250	250	250
Cloro Residual Total	0,01	0,01	-	-
Cobalto Total	0,05	0,05	0,2	0,2
Cobre Dissolvido	0,009	0,009	0,013	0,013
Coliformes Termotolerantes	200 ^f	1000 ^f	-	-
Cor Verdadeira	Natural	≤ 75	≤ 75	≤ 75
Cromo Total	0,05	0,05	0,05	0,05
DBO^g	3	5	10	10
Ferro Dissolvido	0,3	0,3	5	5
Fluoreto Total	1,4	1,4	1,4	1,4
Fósforo Total^h	0,02	0,03	0,05	0,05
Fósforo Totalⁱ	0,025	0,05	0,075	0,075
Fósforo Total^j	0,1	0,1	0,15	0,15
Lítio Total	2,5	2,5	2,5	2,5
Manganês Total	0,1	0,1	0,5	0,5
Materiais Flutuantes	Ausentes	Ausentes	Ausentes	Ausentes
Mercúrio Total	0,0002	0,0002	0,002	0,002
Nitrato	10	10	10	10
Nitrito	1	1	1	1
Oxigênio Dissolvido	≥ 6	≥ 5	≥ 4	≥ 2

Continuação...

Parâmetros (mg.L ⁻¹) ^a	VMP			
	Classe 1 ^b	Classe 2 ^c	Classe 3 ^d	Classe 4 ^e
Nitrogênio Amoniacal Total	3,7 – pH ≤ 7,5 2 - 7,5 <pH ≤ 8 1 – 8 <pH ≤ 8,5 0,5 - pH > 8,5	3,7 - pH ≤ 7,5 2 - 7,5 <pH ≤ 8 1 – 8 <pH ≤ 8,5 0,5 - pH > 8,5	13,3 - pH ≤ 7,5 5,6 - 7,5 <pH ≤ 8 8 2,2 - 8 <pH ≤ 8,5 8,5 1 - pH > 8,5	13,3 - pH ≤ 7,5 5,6 - 7,5 <pH ≤ 8 2,2 – 8 <pH ≤ 8,5 1 - pH > 8,5
pH	6-9	6-9	6-9	6-9
Prata Total	0,01	0,01	0,05	0,05
Selênio Total	0,01	0,01	0,05	0,05
Sulfato Total	250	250	250	250
Sulfeto	0,002	0,002	0,3	0,3
Turbidez	≤ 40	≤ 100	≤ 100	≤ 100
Urânio Total	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanádio Total	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinco Total	0,18	0,18	5	5

^a Exceto Cor Verdadeira (mg Pt.L⁻¹), DBO₅ (mg.L⁻¹ O₂), pH (não possui unidade), OD (m.L⁻¹ O₂) e Turbidez (Unidades Nefelométrica de Turbidez – UNT).

^b Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

^c Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca.

^d Ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais.

^e À navegação; e à harmonia paisagística.

^f Em 100 mL.

^g 5 dias a 20 °C.

^h Ambiente Léntico.

ⁱ Ambiente Intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambientes Léntico.

^j Ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários.

ANEXO E

Environmental Science and Pollution Research
ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER RESOURCES AROUND A
MUNICIPAL LANDFILL OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE, BRAZIL
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER RESOURCES AROUND A MUNICIPAL LANDFILL OF THE RIO GRANDE DO SUL STATE, BRAZIL
Article Type:	Research Article
Keywords:	Landfill leachate environmental monitoring water resources multivariate data analysis chemometrics
Corresponding Author:	Luiz Frederico Rodrigues, Ph.D Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Pâmela de Medeiros Engelmam
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Pâmela de Medeiros Engelmam Victor Hugo Jacks Mendes dos Santos Letícia Isabela Moser Eduardo do Canto Bruzza Cristina Barazzetti Barbieri Pâmela Susin Barela Adolpho Herbert Augustin Flávio Soares Goudinho Diogo Pompeu de Moraes Clarissa Lovato Melo João Marcelo Medina Ketzer Luiz Frederico Rodrigues, Ph.D
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	
Abstract:	In Brazil, landfills consist in one method for final disposal of waste that is compliant to the legislation. This technique however presents risk of surface water and groundwater resources owing to leakage of metals, anions and organic compounds. The geochemical monitoring of water resources is therefore extremely important because the leachate can compromise the quality and the use of surface water and groundwater close of landfills. Here one present results of metals, anions, ammonia and physicochemical parameters was used to identify possible contamination of surface and groundwater in a landfill area and their around using multivariate approach

	for data analysis. The values found for alkali metals, nitrate and chloride indicate contamination in the regional groundwater and, moreover, surface waters also show variation when compared to the other background points, mainly for ammonia. Thus, the result of this study present evidences that the landfill leachate influences the quality of groundwater and surface water in the study area.
Suggested Reviewers:	<p>Kannan Krishnamurthi Nacional Environmental Engineering Research Institute k_krishnamurthi@neeri.res.in</p> <p>Vlatka Gvozdić University of Osijek vlatka.gvozdic@kemija.unios.hr</p> <p>Fernández Diego Sebastián ESA Center for Earth Observation diego72es@yahoo.es</p>
Opposed Reviewers:	
Additional Information:	
Question	Response
§Are you submitting to a Special Issue?	No



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria Acadêmica
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: proacad@pucrs.br
Site: www.pucrs.br/proacad