



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

FOTOLIX

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO
LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

SÉRGIO MIGUEL SOARES CAPELO

Licenciado em Engenharia do Ambiente pela Escola Superior de Biotecnologia da
Universidade Católica Portuguesa

**Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente**

Sob a supervisão:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Porto, 28 de Julho de 2009

FOTOLIX - Aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar ao Lixiviado de um aterro de RSU pré-tratado por lagunagem aeróbia

SÉRGIO MIGUEL SOARES CAPELO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Júri

António Fiúza, Prof. Catedrático, FEUP

Diana Sousa, Prof. Assistente, Departamento de Biologia/ Universidade do Minho

Rui Boaventura, Investigador Principal, FEUP

Vítor Vilar, Investigador Auxiliar, FEUP

O Presidente do Júri

(António Manuel Antunes Fiúza)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão, que em mim, são sempre uma certeza. O meu prazer em descobrir, encontrar e renovar, nasce da riqueza de os ter.

Ao Professor Rui Boaventura e ao Doutor Vítor Vilar, pela permanente disponibilidade e orientação científica, que se revelaram determinantes na execução desta tese, e pela transmissão de conhecimento, que me fizeram desenvolver novas competências.

À Engenheira Manuela Dias, tanto pela colaboração na disponibilidade de informação, como pela dedicação que teve neste desafio.

À Engenheira Liliana Pereira, à Mestre Carmen Rodrigues, à D. Maria do Céu, pela forma como receberam-me, pelo incentivo nas fases mais difíceis, pela disponibilidade que revelaram, e por proporcionarem as melhores condições para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Vicente.

RESUMO

O lixiviado após lagunagem aeróbia existente no Aterro Sanitário do Planalto Beirão apresenta baixos valores de CBO_5/CQO (0,16) e baixa biodegradabilidade pelo método de Zahn-Wellens (44.3 %), sugerindo que o efluente seja recalcitrante e de difícil oxidação biológica. O lixiviado tratado por foto-oxidação com reagente Fenton em colectores parabólicos compostos atingiu 60% mineralização após 164,7 KJ_{UV}/L e um consumo de 270,2 mM de H_2O_2 . A reacção apresenta um comportamento cinético de 1ª ordem, com uma constante de 0,0081 L/KJ_{UV} e uma velocidade de degradação de 24,1 mg/KJ_{UV} . Na determinação do ponto óptimo de biodegradabilidade verificou-se que o valor máximo de EOM (+ 0,42) foi atingindo após o consumo de 203,3 mM H_2O_2 . Quando a razão CBO_5/CQO é superior a 0,3, sugere que o efluente seja biodegradável e, no caso em estudo, atinge o valor de 0,32 após o consumo de 203,3 mM H_2O_2 . Pelo método de Zahn-Wellens, verificou-se que a biodegradabilidade é atingida após o consumo de 132,3 mM H_2O_2 (83,5 kJ_{UV}/L), (COD = 1753 mg/L, CQO = 4230 mg/L).

Tendo em consideração o requisito de 83,5 kJ_{UV}/L de radiação e o volume anual de lixiviado de 91.250 m^3 , obtém-se uma necessidade 36.605 m^2 de área de CPCs, resultando um custo de foto-tratamento Fenton de 8 €/m³. O sistema de lamas activadas após foto-oxidação Fenton, é composto por reactor anóxico com ($V = 21 m^3$), reactor aeróbio ($V = 83,7 m^3$) com uma idade das lamas de 5,4 d e, por um decantador secundário com um área de 33 m^2 e um tempo de retenção hidráulico de 5,7 h ($V = 119,3 m^3$), de forma a obter os parâmetros abaixo do limite de emissão (Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto) para ser entregue adequadamente ao domínio hídrico, ribeiro do Vale.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	2
Resumo	3
Nomenclatura.....	9
1 Enquadramento e motivação	10
2 Introdução.....	12
2.1 Centro Integrado Tratamento e Eliminação de Resíduos do Planalto Beirão ...	12
2.2 Produção e tratamento do Lixiviado no Aterro Sanitário	14
2.2.1 Degradação química e biológica no Aterro Sanitário de RSU.....	14
2.2.2 Principais características do lixiviado	15
2.2.3 Tecnologias de tratamento do lixiviado	18
2.3 Processos Avançados de Oxidação para tratamento de lixiviados	23
2.3.1 Foto-oxidação com reagente Fenton	25
2.3.2 Oxidação Biológica após foto-oxidação Fenton	30
3 Materiais e Métodos.....	32
3.1 Amostra de Lixiviado	32
3.2 Métodos Analíticos.....	32
3.3 Instalação Piloto	34
3.4 Procedimento Experimental.....	36
4 Resultados e Discussão	37
4.1 Caracterização físico-química do Lixiviado.....	37

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

4.2	Foto-oxidação com reagente Fenton	40
4.2.1	Determinação da cinética de degradação do COD.....	40
4.2.2	Determinação do ponto óptimo de foto-tratamento	43
4.2.3	Dimensionamento da área dos colectores parabólicos compostos.....	49
4.3	Oxidação biológica após foto-Fenton.....	50
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	55
	Referências Bibliográficas	57
	Anexo A.....	60
	Anexo B.....	61
	Anexo C.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 – Classificação do lixiviado segundo determinadas características.....	17
Tabela 2 – Valor pago mensalmente à entidade fornecedora de energia pela AMRPB.....	22
Tabela 3 – Custos de manutenção mensais em euros no tratamento do lixiviado.....	22
Tabela 4 – Caudais médios em 2008 de tratamento pelas Osmoses Inversas.....	22
Tabela 5 – Potenciais de oxidação de diferentes espécies.....	24

Capítulo 4

Tabela 6 – Caracterização físico-química do lixiviado em diferentes fases do tratamento existente.....	37
Tabela 7 – Caracterização físico-química do lixiviado após lagunagem aeróbia.....	40
Tabela 8 – Valores médios de radiação solar e caudais de lixiviado para os diferentes períodos.....	48
Tabela 9 – Estimativa dos custos da foto-oxidação com reagente de Fenton.....	49
Tabela 10 – Quantidade e custo anual por reagente consumido.....	50
Tabela 11 – Caracterização físico-química do lixiviado após foto-oxidação biológica.....	50
Tabela 12 – Características pretendidas no lixiviado para descarga no meio hídrico.....	51
Tabela 13 – Parâmetros do lixiviado considerados para dimensionamento.....	51
Tabela 14 – Dimensionamento do reactor biológico.....	52
Tabela 15 – Dimensionamento do Decantador secundário.....	52
Tabela 16 – Eficiência estimada no tratamento por lamas activadas.....	53

Anexos

Tabela A1 – Resultados obtidos na determinação da cinética de degradação do COD.....	60
---	----

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Tabela B1 – Resultados obtidos na determinação de cloretos, sulfatos, CBO ₅ , CQO em função do consumo de H ₂ O ₂	61
Tabela B2 – Resultados obtidos na determinação de COD, consumo de oxigénio, Abs 254 nm e polifenóis em função do consumo de H ₂ O ₂	61
Tabela B3 – Resultados obtidos na determinação de ferro solúvel, fósforo total, fosfatos em função do consumo de H ₂ O ₂	62
Tabela B4 – Resultados obtidos na determinação de azoto total e azoto amoniacal em função do consumo de H ₂ O ₂	62
Tabela C1 – Critérios base do projecto e os cálculos no dimensionamento do sistema por lamas activadas.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1 – Ilustração fotográfica do Centro de Tratamento Integrado de Resíduos do Planalto Beirão.....	12
Figura 2 – Esquema do tratamento existente do lixiviado no Planalto Beirão.....	21
Figura 3 – Ilustração da superfície reflectora no colector parabólico composto.....	29

Capítulo 3

Figura 4 – Ilustração da instalação piloto.....	35
--	----

Capítulo 4

Figura 5 – Evolução do COD, H ₂ O ₂ consumido, Temperatura e pH durante a foto-oxidação.....	41
Figura 6 – Evolução do COD, Ferro dissolvido e absorvância a 254 nm ao longo da foto-oxidação.....	41
Figura 7 – Evolução da concentração de COD, Polifenóis e absorvância a 254nm em função do consumo de H ₂ O ₂ na foto-oxidação Fenton.....	43
Figura 8 – Evolução do estado de oxidação médio, relação CBO ₅ /CQO e da velocidade de consumo de oxigénio em função do consumo de H ₂ O ₂ na foto-oxidação Fenton.....	44
Figura 9 – Evolução da concentração de COD, Azoto total e amoniacal na foto-oxidação Fenton.....	45
Figura 10 – Evolução da biodegradabilidade pelo método Zahn-Wellens na foto-oxidação Fenton.....	46
Figura 11 – Valores totais de radiação solar e insolação solar média de cada mês em Viseu..	47
Figura 12 – Valores totais de radiação UV e insolação solar média de cada mês em Viseu.....	48
Figura 13 – Ilustração do lixiviado ao longo da foto-oxidação foto-Fenton.....	50
Figura 13 – Esquema do tratamento combinado de foto-oxidação Fenton e degradação biológica por lamas activadas para o Aterro Sanitário Planalto Beirão.....	54

NOMENCLATURA

Símbolo	Designação
OD	Oxigénio Dissolvido
CQO	Carência Química de Oxigénio
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
CT	Carbono Total
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
EOM	Estado de Oxidação Médio
HMW	Compostos húmicos e fúlvicos de elevado peso molecular
SSVRB	Sólidos Suspensos Voláteis no Reactor Biológico
SSTRB	Sólidos Suspensos Totais no Reactor Biológico

1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

Os resíduos estão sempre presentes no ambiente como resultado das actividades humanas e colocam em causa a preservação dos recursos naturais e a saúde pública.

Actualmente, é fundamental repensar a gestão de resíduos no seu conjunto para salvaguardar um desenvolvimento sustentável. A mudança de comportamentos/hábitos do cidadão relativos à redução do consumo e conseqüente redução da produção de resíduos é um enorme desafio para a política de comunicação/educação ambiental junto da sociedade.

As fracções de resíduos que não são passíveis de serem separadas para valorização são depositadas em Aterros Sanitários (AS). As águas pluviais ao percolarem por essa massa de resíduos no AS concentram substâncias dissolvidas e partículas suspensas, formando uma matriz com elevada carga poluente, potencialmente com características tóxicas. Este líquido é denominado lixiviado (ou água lixiviante) e tem que ser devidamente tratado de forma a minimizar o impacto ambiental ao ser descarregado no domínio hídrico ou no solo.

O tratamento do lixiviado tem vindo a ser um desafio de engenharia. Em Portugal, verifica-se que algumas tecnologias de tratamento aplicadas até ao presente momento ainda se encontram em fase experimental, quer pela baixa eficiência de tratamento obtida, quer pela dificuldade em as viabilizar economicamente.

Motivado pelas experiências que adquiri nos aterros sanitários da Associação de Municípios da Região do Planalto Beirão (Tondela), GESAMB - Gestão Ambiental e de Resíduos EIM (Évora), da Resilei – Tratamento de Resíduos Industriais (Leiria) e da Ambilital – Investimentos Ambientais no Alentejo EIM (Ermidas do Sado), e por sentir necessidade de desenvolver o meu conhecimento científico, realizei este estudo, aproveitando o conhecimento do Doutor Rui Boaventura e a experiência de aplicação do processo foto-Fenton do Doutor Vítor Vilar.

O trabalho desenvolvido integra uma componente experimental sobre o tratamento do lixiviado do aterro de RSU pré-tratado por lagunagem aeróbia e uma proposta de tratamento integrado (oxidação foto-Fenton seguida de degradação biológica em regime aeróbio e anóxico) como alternativa ao processo existente de separação por osmose inversa.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

O estudo experimental foi conduzido numa instalação piloto equipada com colectores parabólicos compostos, a funcionar em regime descontínuo, sendo a oxidação levada a cabo pelo reagente de Fenton na presença de radiação solar.

O sistema integrado proposto consiste num tratamento combinado de foto-oxidação Fenton e degradação biológica por lamas activadas, tendo sido efectuado o respectivo dimensionamento para um caudal de 250 m³/d após o pré-tratamento por lagunagem já existente.

2 INTRODUÇÃO

2.1 CENTRO INTEGRADO DE TRATAMENTO E ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS DO PLANALTO BEIRÃO

A Associação de Municípios da Região do Planalto Beirão (AMRPB) criou o Centro de Tratamento Integrado de Resíduos do Planalto Beirão (CTRSPB), localizado no Vale da Margunda (Borrhalhal), concelho de Tondela e distrito de Viseu, com vista a dar uma resposta adequada aos resíduos produzidos em 19 municípios, distritos de Viseu, Coimbra e Guarda. Abrange uma área de 4674 km² e aproximadamente 400 mil habitantes.



FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DO CENTRO DE TRATAMENTO INTEGRADO DE RESÍDUOS DO PLANALTO BEIRÃO.

O sistema criado pela AMRPB compreende um conjunto de infra-estruturas para a gestão dos resíduos produzidos, nomeadamente o aterro sanitário, o centro de triagem, três estações de transferência, dezanove ecocentros, e ainda 1340 ecopontos e óleões distribuídos pelos vários municípios.

De forma a dar uma resposta adequada à gestão dos resíduos orgânicos presentes nos resíduos indiferenciados, encontra-se em fase final de construção, a central de valorização orgânica. Esta infra-estrutura é constituída por um processo de digestão anaeróbia seguida de

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

compostagem e, permitirá o tratamento de 35 mil toneladas por ano de resíduos biodegradáveis, a produção de composto e de energia eléctrica. Prevê-se ainda no corrente ano, proceder à execução de uma infra-estrutura para a triagem de resíduos sólidos urbanos indiferenciados de modo a separar os resíduos urbanos biodegradáveis dos restantes resíduos e assim diminuir a quantidade de resíduos a depositar em aterro, bem como todas as fracções passíveis de serem recicladas.

A estratégia da AMRPB passa por uma aposta forte na separação dos diversos componentes dos resíduos com vista à sua reutilização e reciclagem, iniciando-se logo na origem e incentivando e sensibilizando o cidadão para atingir estes objectivos.

O aterro sanitário, inaugurado em 1999, ocupa uma área aproximada de 14 hectares e está inserido no CTRSPB, com capacidade volúmica cerca de 1.980.000 m³. Diariamente são depositados no aterro cerca de 400 toneladas de resíduos (sólidos urbanos indiferenciados e industriais banais). Em Janeiro de 2009, o aterro sanitário já possuía cerca de 1.297.000 m³ de resíduos.

No centro de triagem, os materiais provenientes da recolha selectiva, tais como o vidro, plásticos, embalagens, metais e papel e cartão são separados, prensados, enfardados, armazenados e expedidos para a indústria de reciclagem, cumprindo as especificações técnicas da Sociedade Ponto Verde (INR, 2002). Os resíduos contaminados e não adequados para reciclagem, designados por refugo, são conduzidos para deposição em aterro.

No aterro sanitário, os resíduos sólidos urbanos e o refugo são lançados ordenadamente, compactados e cobertos com terra. Em termos de impermeabilização, o aterro é composto por uma barreira geológica de 1 m, com um grau de impermeabilização de cerca de 1×10^{-9} m/s, e uma segunda camada formada por um forro de impermeabilização de geotêxtil e geomembrana, em polietileno de alta densidade.

O aterro é composto por infra-estruturas de controlo sistemático das águas lixivantes, dos gases produzidos e da qualidade das águas subterrâneas. Apresenta rede de drenagem de águas pluviais, rede de drenagem de lixiviado e rede de colecta de biogás (mistura de CO₂ e CH₄, gás com efeito de estufa). O biogás resulta da decomposição anaeróbia que ocorre nas camadas inferiores, na ausência de oxigénio e, na camada aeróbia forma-se essencialmente CO₂, H₂O, azoto amoniacal e compostos resultantes da oxidação da matéria orgânica.

2.2 PRODUÇÃO E TRATAMENTO DO LIXIVIADO NO ATERRO SANITÁRIO

2.2.1 DEGRADAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA NO ATERRO SANITÁRIO DE RSU

A decomposição dos resíduos em aterros é composta por cinco fases [1]:

Fase I

Inicialmente, a matéria orgânica biodegradável entra em decomposição, por acção de organismos aeróbios e anaeróbios que são provenientes da terra de cobertura, das lamas das estações de tratamento de águas residuais (se houver co-deposição), e dos próprios resíduos que são depositados.

Fase II

Nesta fase, o oxigénio esgota-se e predominam condições anaeróbias. O nitrato e o sulfato sofrem por via biológica a redução a azoto gasoso e a sulfureto de hidrogénio, respectivamente. As condições anaeróbias podem ser monitorizadas através do potencial de oxidação/redução do meio, normalmente entre valores de -50 a -100 mV. Com a diminuição do potencial, a comunidade biológica leva a cabo a conversão da matéria orgânica complexa em ácidos orgânicos e outros produtos intermediários. A formação desses ácidos orgânicos e a elevada concentração de CO₂ no aterro levam a um abaixamento de pH.

Fase III

Esta fase é caracterizada pela produção de ácidos orgânicos e hidrogénio iniciada na Fase II. O primeiro passo consiste na hidrólise de compostos de grande peso molecular (lípidos, polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos), convertendo-os em compostos apropriados para serem usados pelos microrganismos como fonte de energia e carbono. A acidogénese envolve a conversão microbiológica dos compostos resultantes do primeiro passo em compostos intermediários de menor peso molecular, como ácido acético (CH₃COOH), diminuindo a concentração de ácidos fúlvicos e outros ácidos orgânicos mais complexos. O CO₂ é o principal gás formado durante esta fase.

O pH do lixiviado formado desce para valores iguais ou inferiores a 5, originando que constituintes inorgânicos como os metais pesados sejam solubilizados. A CBO₅, CQO e a condutividade aumentam significativamente durante esta fase, devido à dissolução dos ácidos orgânicos.

Fase IV

Nesta fase, predominam os microrganismos metanogénicos que convertem o ácido acético e o hidrogénio, em metano e dióxido de carbono, aumentando o pH para valores de 6 a 8 e diminuindo a concentração de CBO₅, CQO e condutividade. Segundo Tchobanoglous et al [1], a razão CBO₅/CQO diminui substancialmente.

Fase V

Esta fase inicia-se após a conversão do material biodegradável em metano e dióxido de carbono na 4ª fase, dando-se a conversão da matéria orgânica biodegradável residual. A velocidade de biodegradação e de formação do biogás (maioritariamente formado por CH₄ e CO₂) diminui porque a maior parte dos nutrientes foram removidos do lixiviado e o substrato que ainda fica no aterro é lentamente biodegradado. Dependendo do encerramento do aterro, poderão ser encontradas pequenas quantidade de azoto e oxigénio no biogás.

2.2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO LIXIVIADO

A geração de líquidos percoladores contaminados é uma consequência inevitável proveniente da acção de deposição de resíduos no solo. Para eliminar ou minimizar o potencial impacto adverso no ambiente, nomeadamente a contaminação do solo e do domínio hídrico, é necessário otimizar e desenvolver tecnologias de tratamento no âmbito da engenharia. O lixiviado tem por matriz a água, que é contaminada por matéria orgânica e inorgânica. Este líquido é gerado pela humidade que os próprios resíduos apresentam, pelos processos biológicos, químicos e físicos a que os resíduos ficam sujeitos, pelas águas pluviais que atravessam essa massa de resíduos e arrasta consigo partículas suspensas e dissolvidas.

A qualidade do lixiviado produzido num Aterro depende do tipo de RSU e está relacionado com factores topográficos, hidrológicos, geológicos do local onde o mesmo se encontra implantado. Esta água residual varia com as estações do ano, com as técnicas de deposição dos resíduos e de compactação. A captação dos lixiviados é efectuada numa rede de drenagem instalada no fundo do aterro, constituída por tubos perfurados envolvidos com gravilha e geotêxtil.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

A composição da própria mistura de resíduos, do estado biológico e da idade do aterro influenciam a qualidade do lixiviado. O factor mais responsável pela carga poluente dos lixiviados no aterro é a fracção orgânica dos RSU, devido à sua elevada putrefacção.

A produção de lixiviados é também influenciada por factores como precipitação meteorológica, infiltração, escoamento, evaporação/transpiração, teor de humidade dos resíduos sólidos, grau de compactação e do material de cobertura.

A argila ou saibro utilizado como cobertura intermédia, reduz a infiltração e a formação de lixiviado. No entanto, a presença de camadas relativamente permeáveis pode resultar num movimento lateral e conseqüentemente, o escoamento do lixiviado proporcionar a contaminação das águas superficiais. Para minimizar este efeito, deve-se remover esta camada de cobertura diária antes de colocar nova camada de resíduos.

A vegetação transporta por evapotranspiração parte da água infiltrada para a atmosfera. Por outro lado, limita a infiltração por intercepção de água da chuva, melhorando a superfície de contacto e reduzindo a percolação através do material de cobertura. Um local com pouca vegetação está sujeito a erosão, além de permitir que a água da chuva escorra directamente através dos resíduos.

A topografia pode influenciar a quantidade de água que entra e sai do lugar, devido às inclinações. Os aterros devem ser construídos por forma a que as águas de drenagem superficial, sejam encaminhadas para fora do local, usando materiais de cobertura que reduzam a infiltração, como combinações de argila que possibilitam minimizar a percolação. As membranas geossintéticas podem ser utilizadas na camada inferior do solo protector do aterro, permitindo a estabilização da vegetação de cobertura.

Fundamentalmente, a tipologia do lixiviado produzido no Aterro depende da fracção orgânica dos resíduos, da idade do aterro e da precipitação. A carga poluidora do lixiviado alcança geralmente os valores máximos durante os primeiros anos de operação do aterro e vai gradualmente caindo. Esta tendência é aplicável aos principais indicadores de poluição orgânica (CQO, CBO₅ e COD), à população microbológica e também aos principais iões inorgânicos (iões metálicos, cloretos, sulfatos). No processo de biodegradação dos resíduos a passagem da fase acidogénica à fase metanogénica diminui a concentração de alguns parâmetros que entram na composição do lixiviado. Por exemplo, a razão CBO₅/CQO é inicialmente elevada (superior a 0.3) mas vai diminuindo ao longo do tempo (Tabela 1). Na fase

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

de maturação, o valor desta razão passa para valores muito baixos, resultado da presença de ácidos húmicos e fúlvicos que não são facilmente biodegradáveis [1].

Quando o lixiviado é analisado numa fase predominantemente acidogénica, o pH apresenta valores baixos, no entanto a CBO₅, CQO, COD e a concentração de metais pesados é elevada. Realça-se que os metais são facilmente solubilizados em meio ácido. Por outro lado, já na fase de fermentação metanogénica, o pH tem valores superiores a 7 e a CBO₅, CQO, COD e a concentração de metais pesados é mais baixa.

A fracção orgânica dos resíduos é um dos factores mais determinantes na qualidade do lixiviado. A presença de substâncias tóxicas pode diminuir ou inibir a degradação biológica e, como é natural, reduzir a quantidade de lixiviado. O conteúdo inorgânico do lixiviado resulta do contacto entre o resíduo e a água lixiviante, e de acordo com as condições em que se encontram expostas, como pH, potencial redox e de transferência de massa.

De acordo com diversos autores, pode-se classificar o lixiviado conforme se indica na seguinte tabela:

Tabela 1 – Classificação do lixiviado segundo determinadas características [2] .

Tipo de Lixiviado	Novo	Intermédio	Estabilizado
Idade do Aterro Sanitário (anos)	<5	5-10	>10
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
CQO (mg/ L)	>20 000	3 000 – 5 000	<5 000
CBO ₅ /CQO	>0.3	0.1-0.3	<0.1
Matéria orgânica, ácidos gordos voláteis (%TOC)	70-90	20-30	5
HMW (%TOC)	-	-	>60
Azoto Kjeldhal (mg NTK/ L)	100-2000	-	-
Metais (g/ L)	2	<2	<2

Com o aumento da idade do aterro sanitário, no lixiviado produzido verifica-se o aumento das substâncias recalcitrantes, tornando um efluente de difícil tratamento. Actualmente, a produção de lixiviado no AS aqui em estudo é de 250 m³/dia, podendo atingir 300 m³/d no período de maior precipitação e no período mais quente do ano ronda os 150 m³/d. O aterro sanitário encontra-se numa fase intermédia, no entanto, o lixiviado apresenta características biodegradáveis.

2.2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO LIXIVIADO

A selecção das tecnologias de tratamento é determinantemente condicionada pelas características físico-químicas do lixiviado, pela variedade e evolução dos seus constituintes.

Diversas tecnologias já foram testadas e aplicadas no tratamento do lixiviado, tais como a oxidação electroquímica [3], coagulação-floculação [4,5], precipitação química e adsorção por carvão activado [6], separação por membranas [7,8], combinação de coagulação, floculação e oxidação química [9], ozonização [11,12], combinação de ozonização, reagente de Fenton, biodegração e adsorção em carvão activado [13], processo electro-Fenton [15].

Segundo a revisão efectuada por Renou et al. [16] em 2008, os tratamentos existentes de lixiviado de aterros podem ser identificados pelas seguintes características:

I - Tratamento Convencional

Existem diversos métodos convencionais, como por exemplo a reciclagem do lixiviado para o aterro sanitário e o encaminhamento para as estações municipais de tratamento de águas residuais domésticas. O lixiviado é também tratado por processos aeróbios e anaeróbios e por métodos físico-químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flutuação e por introdução de ar para o arrastamento e volatilização dos contaminantes.

Quando o lixiviado é tratado em estações de tratamento municipais consegue-se obter baixos custos de operação. No entanto, é uma alternativa muitas vezes excluída, porque o lixiviado é composto por substâncias orgânicas de baixa biodegradabilidade e por metais pesados que reduzem a eficiência do tratamento.

Recentemente, vários autores estudaram a reciclagem do lixiviado fazendo-o passar através do aterro e verificaram que a CQO baixa significativamente devido à acção dos microrganismos anaeróbicos, mas quando o lixiviado apresenta elevadas concentrações de ácidos orgânicos (pH <5) inibe a metanogénese.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

O tratamento biológico, pela sua simplicidade e pelos baixos custos, é uma boa opção para a mineralização dos compostos orgânicos e para a remoção de matéria azotada. A presença de compostos refractários (ácidos húmicos e fúlvicos) limita muitas vezes este tipo de tratamento. Normalmente, aplica-se o sistema de lamas activadas, que é composto por reactor biológico e um decantador secundário para sedimentar e recircular as lamas e clarificar o efluente. O reactor biológico apresenta uma fase aeróbia, onde ocorre a nitrificação e a remoção dos compostos orgânicos poluentes, e uma fase pré-anaeróbia, onde o azoto é removido.

Os processos físico-químicos são utilizados maioritariamente para a remoção de partículas suspensas, partículas coloidais, cor, compostos tóxicos ou para eliminar um poluente específico. Recentemente, foi estudada a aplicação da flutuação para remover ácidos húmicos, obtendo-se quase 60% de remoção em condições óptimas. A coagulação-floculação é utilizada como pré-tratamento, tanto no biológico como na osmose inversa, para remover matéria orgânica não biodegradável. A precipitação química é usada quando o lixiviado apresenta elevadas concentrações de azoto amoniacal. Apesar de se verificar que o tratamento por adsorção apresenta melhores resultados dos que outros métodos químicos na eliminação de CQO, verifica-se uma necessidade regular de regeneração ou substituição do adsorvente, inviabilizando muitas vezes esta opção.

A oxidação química é muito estudada para o tratamento de efluentes que contêm compostos refractários e tem-se vindo a verificar um interesse crescente nos processos de oxidação avançada. A partir dos resultados obtidos verifica-se um aumento do estado de oxidação das substâncias orgânicas e melhoria da biodegradabilidade, tornando o efluente compatível com o tratamento biológico. Para a eliminação do azoto amoniacal, já vários estudos indicam que a injeção de ar (air stripping) apresenta níveis de eficiência bastante elevados.

Durante muitos anos, os tratamentos biológicos convencionais e os métodos físico-químicos clássicos foram considerados as tecnologias mais apropriados para lixiviados novos. Quando estabilizados, menos biodegradáveis, a maioria dos processos adoptados são físico-químicos e só seguem para tratamento biológico já com baixa concentração de poluentes. Os estudos apontam que para se obter a melhor eficiência de tratamento do lixiviado tem que haver necessariamente uma integração dos processos físicos-químicos-biológicos.

II – Novos Tratamentos: processos de separação por membranas.

A Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI) são os processos de separação por membranas mais utilizados no tratamento de lixiviado, e apresentam uma grande fiabilidade nos resultados. Nestas tecnologias de separação, obtém-se um efluente com características que permitem a sua descarga no meio hídrico, no entanto, produzem quantidades elevadas de concentrado, que tem de ser recolocado no aterro.

A MF elimina partículas colóides e matéria suspensa como pré-tratamento para outro processo de membranas ou para tratamento químico.

A UF é utilizada para eliminar macromoléculas e partículas, mas está intrinsecamente dependente da constituição da membrana. Esta tecnologia tem sido aplicada como pré-tratamento por osmose inversa e pós-tratamento biológico. Um dos métodos é a combinação com bioreactores onde se aplicam elevadas concentrações de biomassa e se consegue obter um efluente de elevada qualidade após separação por membrana, funcionando como um sistema compacto, com baixa produção de lamas.

A NF é composta por membranas mais selectivas, removem eficientemente iões sulfato, matéria orgânica dissolvida, substâncias inorgânicas e partículas coloidais e em suspensão.

Vários estudos indicam que a OI é o processo mais eficiente. O lixiviado é pressurizado e ao passar pelas membranas, consegue-se remover 98% e 99% de CQO e metais pesados, respectivamente.

2.2.3.1 TECNOLOGIAS APLICADAS NO PLANALTO BEIRÃO

O tratamento existente no Planalto Beirão apresenta diversos problemas. A elevada toxicidade do lixiviado, por um lado, representa uma dificuldade na eficiência do tratamento biológico porque os microrganismos são sensíveis aos compostos presentes, como por exemplo os compostos polifenólicos [MBenitez e al., 2003], por outro lado, leva a aplicação de tecnologias muito caras, como são a ultra-filtração e a osmose inversa, tanto pelos custos de aquisição como de exploração (consumo de energia eléctrica, consumo de reagentes e substituição de membranas).

O lixiviado do AS Planalto Beirão sofre uma oxidação biológica por lagunagem aeróbia e seguidamente é decantado numa lagoa de igual capacidade, cerca de 5000 m³. Após a etapa

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

de acidificação e de pré-filtração num filtro de areia e num filtro fino de 10 µm, o lixiviado sofre o restante tratamento no contentor compacto da osmose inversa, onde é pressurizado por bomba pistão até 60-65 bar e vai passando por módulos de membrana, em três fases. As membranas espirais usadas são “wide-spaner”, contituídas por poliamida com alta resistência mecânica e química. O rejeitado da osmose, também designado por concentrado, é recirculado para o aterro sanitário.

Posteriormente o lixiviado tratado segue para uma lagoa final. Nesta fase, o lixiviado já apresenta características abaixo do limite de emissão (Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto) e é descarregado no ribeiro do Vale. Esta água é também reutilizada para lavagem de instalações, rega de áreas ajardinadas e de caminhos de acesso no aterro.

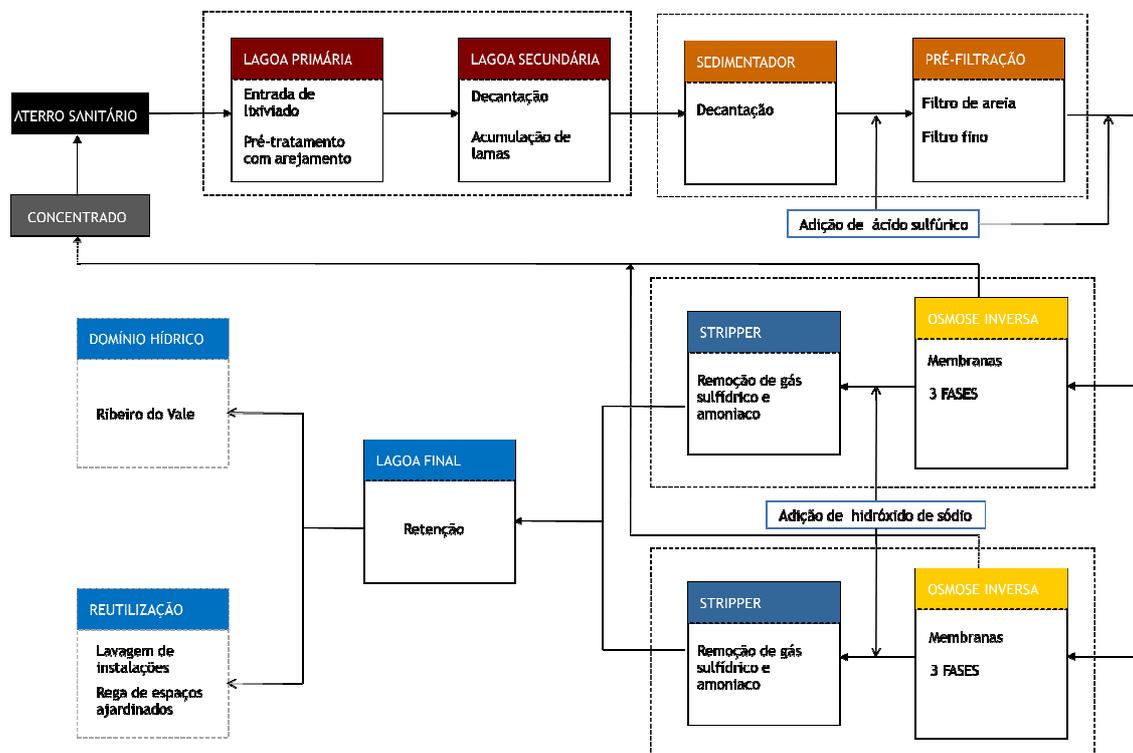


FIGURA 2 – ESQUEMA DO TRATAMENTO EXISTENTE DO LIXIVIADO NO PLANALTO BEIRÃO.

A instalação das lagoas de 5 000 m³ com o sistema de arejamento envolveu um encargo financeiro de 570.000,00 €. O arejamento usado no tratamento por lagunagem aeróbia tem uma potência instalada de cerca de 45 cv (6 grupos electrobombas de 5,5kW cada). O valor pago pela energia eléctrica (incluindo dentro e fora de ponta) por kW.h, é de 0.0988 a 0.054€,

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

sendo o valor médio 0.0727€. Desta forma, podemos afirmar que, em termos médios, a factura energética mensal é de 5.086,67 €.

Tabela 2 – Valor pago mensalmente à entidade fornecedora de energia pela AMRPB.

	Custo na ponta	Custo fora de ponta	Custo médio
	0.0988 €	0.054 €	0.0727 €
Energia (kW.h)			
70 000	6.916,00 €	3.780,00 €	5.086,67 €

Os custos anuais de manutenção dos grupos electrobombas, são de 8%, 6% e 3,8% sobre o valor de aquisição para os valores máximos, médios e mínimos, respectivamente. Estes valores incluem a troca de rolamentos, empanques e a mão-de-obra. Os encargos financeiros na manutenção das osmose inversas, incluindo substituição de filtros de peças mecânicas, reparação de grupos electrobomba, mão-de-obra, o consumo de reagentes são de 0.3%, 0.325% e 0.35% do custo de aquisição (1500.000,00 €).

Tabela 3 – Custos de manutenção mensais em euros no tratamento do lixiviado.

	Máximo	Médio	Mínimo
Lagunagem aeróbia	576,00 €	432,00 €	273,60 €
Osmose inversa	5.250,00 €	4.875,00 €	4.500,00 €
Total	5.826,00 €	5.307,00 €	4.773,60 €

Assim, a exploração do sistema de tratamento aplicado presentemente, incluindo manutenção, são em termos médios cerca de 9.087 € por mês. O tratamento do lixiviado tem um custo de 14,32 euros/ m³. No ano 2008, os caudais médios de entrada na osmose inversa, efluente tratado e o rejeitado encontram-se apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Caudais médios em 2008 de tratamento pelas Osmose Inversas.

	Osmose Inversa (1)	Osmose Inversa (2)
Entrada	87.7 m ³ /d	129.2 m ³ /d
Efluente tratado	42.1 m ³ /d	54.1 m ³ /d
Rendimento	48%	42%

2.3 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADOS

Os processos avançados de oxidação (PAOs) tem vindo a ser considerados as soluções mais eficientes quer na vertente económica, quer pela análise do ciclo de vida e o impacto ambiental no tratamento de efluentes líquidos de baixa biodegradabilidade. Exemplos de efluentes que apresentam estas características são os provenientes da indústria têxtil, vinícola, corticeira, farmacêutica, refinação, processos químicos inorgânicos, e de aterros sanitários.

Estes processos são baseados na produção de espécies oxidantes fortes, que atacam a maioria dos compostos orgânicos até à mineralização completa a CO_2 , H_2O e outros compostos oxidados. Este processo consegue destruir compostos recalcitrantes, os quais não são removidos por via biológica.

As espécies oxidantes atacam compostos como alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, pesticidas e corantes. Os iões HCO_2^- e o acetato são espécies estáveis, muitas vezes, responsáveis pela diminuição da velocidade de degradação. Ao longo do processo de decomposição, o pH diminui em consequência do aumento da concentração de aniões inorgânicos.

Os alcanos constituem os hidrocarbonetos mais biodegradáveis, no entanto, em altas concentrações a gama de C_5 a C_{10} são inibidores da acção de muitos microrganismos, porque são solventes e rompem as membranas lipídicas. Na degradação, o grupo metil é atacado formando um álcool. Este último é oxidado a aldeído, seguidamente em ácido gordo, continuando a ser degradado por oxidação da cadeia alifática.

Os compostos halogenados são normalmente mais resistentes à acção microbiana e apresentam uma maior persistência ambiental.

A biodegradação de uma molécula aromática envolve a activação do anel e subsequente ruptura deste. A activação consiste na incorporação de oxigénio molecular, por exemplo, na dihidroxilação do núcleo aromático.

Quanto maior o potencial oxidante da espécie produzida mais facilmente, por exemplo, a parte aromática de um composto é hidroxilada (Tabela 5). Esta acção leva à abertura da parte aromática, formando-se aldeídos e ácidos carboxílicos, e por sucessivas etapas de oxidação é produzido CO_2 .

Tabela 5 – Potenciais de oxidação de diferentes espécies.

Oxidante	Eº [V]
Fluoreto	3.06
Radical hidroxilo	2.80
Radical sulfato	2.60
Singleto de oxigénio	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogénio	1.78
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Oxigénio	1.23
Radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)	-0.33

Os radicais hidroxilos podem ser produzidos por diversos métodos de PAOs. Por exemplo, a fotocatalise heterogénea, combina a utilização de semicondutores (como por exemplo TiO_2) com a radiação UV-Visível ou, a foto-Fenton homogénea que envolve reacções de peróxido de hidrogénio e sais de ferro com os fotões mais energéticos da radiação solar, UV-Visível. A produção pode também realizar-se a partir da fotólise do peróxido de hidrogénio ou do ozono, utilizando combinações H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/ O_3/UV$. A análise do consumo de reagentes e a disponibilidade da radiação solar média no local de instalação determinam a viabilidade dos projectos dos PAOs.

A utilização de fontes de energia renováveis tem vindo a crescer desde o início do presente século. O recurso à energia solar tem vindo a ser utilizado para a produção de electricidade, aplicações térmicas, como por exemplo a produção de águas quentes sanitárias. A radiação Ultra Violeta (UV) tem uma elevada aplicabilidade em processos de minimização/eliminação de poluição. Recorrendo a processos fotoquímicos, a radiação pode ser utilizada: no tratamento de água para consumo humano, em particular no processo de desinfecção; na

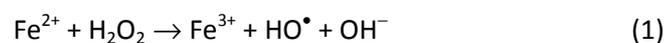
eliminação dos contaminantes presentes nos efluentes industriais líquidos, através da destruição dos compostos orgânicos persistentes; e nos efluentes gasosos, nomeadamente na eliminação de organismos patogénicos e compostos orgânicos voláteis.

Ao escolhermos o sol como fonte de energia promovemos um desenvolvimento sustentável, já que esta riqueza é renovável. Vários países na Europa como Portugal, Espanha, Itália, Grécia, países da América latina, a maioria dos países em vias de desenvolvimento no continente africano e o continente Australiano apresentam elevados índices de insolação e radiação solar. Portugal apresenta, em termos médios, 2200 a 3000 horas de sol por ano e uma radiação solar global entre 14 e 17 MJ/m². [17]

A radiação electromagnética que atravessa a atmosfera e atinge a superfície terrestre é constituída por 1% a 5% UV, 41% a 45% luz visível e 52% a 60% próximo da região Infra-Vermelho (IV) e regiões (IV). A energia do fotão é inversamente proporcional ao comprimento de onda ($E = hc/\lambda$). Assim, nos processos fotoquímicos é utilizada a energia intrínseca dos fotões do espectro UV e visível, já que estes apresentam 300-400nm e 400-760nm, respectivamente.

2.3.1 FOTO-OXIDAÇÃO COM REAGENTE FENTON

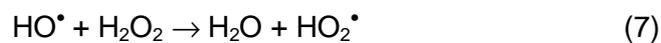
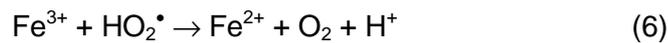
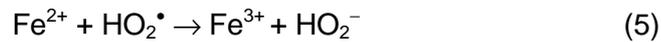
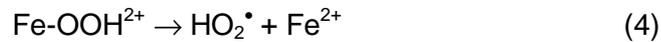
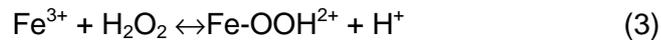
A reacção de Fenton baseia-se na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio em meio ácido, na presença do catalisador ferro (II), formando-se radicais HO[•] e iões OH⁻ (eq. 1), à pressão e temperatura ambiente [18] [19]:



Desta forma as substâncias orgânicas ficam sujeitas a um ataque do radical hidroxilo. No entanto, este radical pode ser consumido na formação de ferro (III), diminuindo a eficiência de destruição dos compostos orgânicos (eq. 2).



Paralelamente, o consumo de radical hidroxilo poderá ocorrer pela combinação com o peróxido de hidrogénio (eq. 3,4,5,6 e 7):

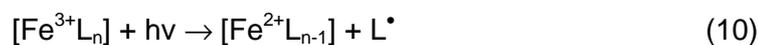
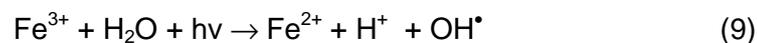


O Fe^{2+} e o H_2O_2 são designados por sequestradores uma vez que consomem espécies reactivas primárias, o radical hidroxilo. Concluindo, a etapa limitante da reacção de Fenton é a formação destes radicais.

A capacidade oxidante da reacção de Fenton é melhorada pela utilização da radiação UV-Visível, com valores $\lambda < 580 \text{ nm}$ (eq. 8).



A reacção foto-Fenton para além de produzir radicais hidroxilo adicionais, ainda regenera o catalisador ferro (II) (eq. 9 e 10)



Para se obterem os melhores resultados é necessário identificar e compreender os aspectos significativos que determinam a eficiência da fotocatalise.

O uso óptimo da radiação corresponde à região onde existe uma proporcionalidade directa entre a velocidade da reacção e a intensidade da radiação. Para valores superiores de intensidade de radiação, a velocidade passa a ser proporcional à raiz quadrada desta grandeza e aumentando ainda o fluxo fotónico, a velocidade é independente do fluxo. Vários autores

explicam este comportamento pela falta de aceitador de electrões ou radicais hidroxilo e pelas baixas velocidades de agitação. Desta forma, para se obter uma velocidade de reacção elevada deve-se manter a relação entre quantidade de peróxido de hidrogénio e radiação UV-Visível, diminuindo proporcionalmente as dimensões do reactor, e consequentemente, o custo total [20, 21].

A concentração óptima de ferro tem sido considerada como sendo de aproximadamente 20 mg/l, no entanto, vários estudos apontam para a necessidade de confirmação experimental [29]. Para além de se determinar a concentração mínima à qual se obtém a maior velocidade de reacção, é necessário realizar uma avaliação integral com os custos associados e os limites de descarga no domínio hídrico. Dos vários estudos desenvolvidos com o objectivo da optimização do processo Fenton, foi determinado, por exemplo, que para a oxidação de lixiviado proveniente de aterro com idade superior a 10 anos, a relação óptima da relação $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ é de aproximadamente 1,2 [10].

Para a reacção foto-Fenton, já foi determinado que o pH óptimo corresponde a um valor de 2,8, já que abaixo deste a concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (espécies foto-activas) diminui e para valores superiores o Fe^{3+} começa a precipitar, ficando menos disponível para actuar como catalisador da oxidação [30].

A reacção fotocatalítica segue um comportamento de saturação, isto é, a velocidade é significativamente elevada quando a concentração do contaminante é elevada e vai diminuindo até à mineralização.

As cinéticas de fotodegradação podem ser descritas pelo modelo de Langmuir:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (11)$$

onde k_r é a constante de velocidade de reacção, K é a constante de equilíbrio de adsorção do substrato, C é a concentração do substrato em função do tempo, K_i é a constante de equilíbrio de adsorção dos intermediários, e C_i é a concentração dos intermediários em função do tempo [22]. Quando a concentração do poluente é baixa ($C_0 \approx 0$) a Eq. (11) pode ser simplificada ($1 + KC + \sum_{i=1}^n K_i C_i = 1$) para uma reacção de primeira ordem, apresentando a seguinte expressão: $r = k_r KC$. No caso de o substrato apresentar concentrações elevadas, e equação

traduz-se numa reacção de ordem zero ($C = C_o - k_r t$). Um dos métodos de análise da velocidade da reacção é a medição da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) ao longo do tempo, já que é directamente proporcional à presença do substrato orgânico e dá, portanto, uma indicação sobre a redução do poluente.

Conforme já foi anteriormente referido, os processos fotoquímicos usam apenas fotões de baixo comprimento de onda, contrariamente aos processos térmicos solares que captam elevadas quantidades de fotões para alcançar uma escala de temperatura específica [23].

Inicialmente, os fotoreactores solares para aplicações fotoquímicas foram baseados em concentradores parabólico-calha de linha focalizada (PTCs) [24]. Posteriormente foram feitas várias tentativas para a aplicação de colectores solares não-concentradores porque os PTCs apresentam várias desvantagens, nomeadamente: custo elevado, a água é aquecida exageradamente, a eficiência óptica é baixa e usam apenas radiação directa. Os fotoreactores não-concentradores apresentam um custo mais baixo comparativamente aos PTCs, pois não possuem dispositivos associados ao movimento dos fotoreactores em busca do sol e os componentes são mais simples, levando a uma produção e manutenção mais barata. Nos não-concentradores o efluente recebe radiação directa e difusa, a eficiência óptica é maior, no entanto, promove a vaporização dos reactivos e necessitam de mais área de fotoreactor [25-26].

Os concentradores parabólicos compostos (CPCs) são considerados a melhor opção, por vários grupos de pesquisa, para os processos fotocatalíticos [24-27], reunindo as vantagens dos PTCs e dos não-concentradores e nenhuma das desvantagem destes. Para além do baixo custo, de poderem usar radiação solar directa e difusa e de uma eficiência óptica elevada, neste sistema os compostos voláteis não vaporizam já que o fluído não é aquecido a temperaturas demasiado altas. Uma das características mais importantes dos CPCs é que todo o perímetro do receptor tubular, onde o efluente circula, recebe radiação (fig. 3). O factor de concentração (C_{CPC}) é dada pela seguinte expressão:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (12)$$

Para processos fotocatalíticos, o valor do semi-ângulo de aceitação (θ_a) varia entre 60° e 90° .

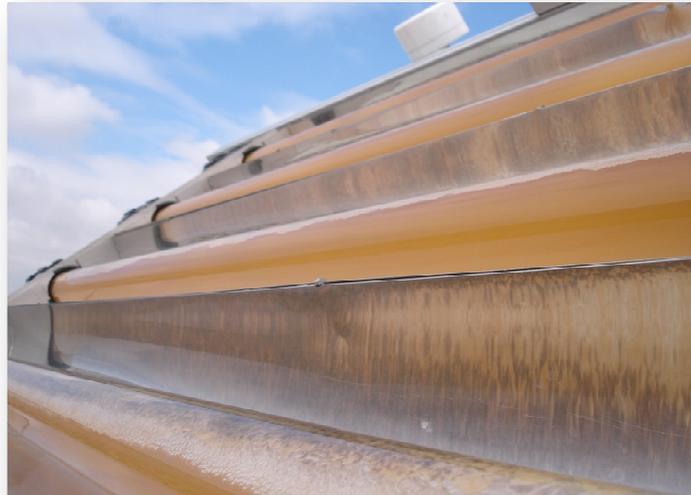


FIGURA 3 – ILUSTRAÇÃO DA SUPERFÍCIE REFLECTORA NO COLECTOR PARABÓLICO COMPOSTO.

A superfície reflectora é constituída por um filme de alumínio anodizado electropolida, que apresenta elevada reflectividade na gama UV, durabilidade aceitável e custo razoável. A tubagem cilíndrica para o transporte do fluído é de vidro de borosilicato com baixo índice de ferro, inerte relativamente aos químicos presentes ou adicionados ao efluente a tratar, apresentando uma transmissividade de UV razoável. O vidro standard absorve parte da radiação UV pelo índice de ferro que possui.

2.3.2 OXIDAÇÃO BIOLÓGICA APÓS FOTO-OXIDAÇÃO FENTON

O tratamento biológico é conseguido através de fenómenos de sorção, arrastamento e biodegradação. Os microrganismos utilizados para a oxidação dos poluentes são quimio-heterotróficos, transformando sólidos, nutrientes e matéria orgânica em gases, sais e biomassa. Os nutrientes inorgânicos, como por exemplo azoto e fósforo, são muito importantes para estes organismos, bem assim como nutrientes orgânicos (purinas, pirimidinas e vitaminas) indispensáveis o crescimento dos mesmos.

Oxidação e síntese:



Respiração endógena:



Os processos biológicos são geralmente a melhor opção no tratamento dos contaminantes no efluente, tanto pela garantia na qualidade dos resultados, como no baixo custo de instalação, exploração, manutenção quando comparado com outros sistemas como os referidos no ponto 2.2.3.

O sistema de lamas activadas é muito utilizado em situações em que é necessário uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. Este sistema é constituído por um reactor, onde ocorre um conjunto de reacções bioquímicas de remoção de matéria orgânica e de matéria azotada, dado que a biomassa utiliza os poluentes como substrato. Devido às pequenas dimensões, os compostos solúveis facilmente penetram na célula bacteriana e a matéria orgânica é consumida com o auxílio das endoenzimas. Já os compostos orgânicos de maiores dimensões e fórmulas mais complexas (matéria orgânica particulada ou em suspensão) são transformados por reacções de hidrólise, levado a cabo por exoenzimas, de forma a se tornarem facilmente biodegradáveis. Seguidamente, o efluente é encaminhado para um tanque de decantação onde ocorre a clarificação do efluente e os sólidos sedimentados são recirculados para o reactor para aumentar a concentração da biomassa, aumentando a eficiência do tratamento. O tempo de retenção dos sólidos no tanque de arejamento é denominado por idade das lamas e num sistema convencional é usualmente na ordem 4 a 10 dias, sendo o tempo de retenção hidráulica entre 6 a 8 horas. Quando é garantido o oxigénio dissolvido necessário, pH entre 6-8 e a elevada concentração de

biomassa, ocorre a conversão do azoto amoniacal em nitratos. Para se conseguir a remoção do azoto, é necessário criar zonas anóxicas (ausência de oxigénio dissolvido) e recirculações internas, com um tempo de residência entre 2 a 3 horas. O lixiviado contém diferentes tipos de substâncias orgânicas susceptíveis de serem usadas como alimento para o crescimento dos microrganismos. No entanto, a presença de substâncias inibidoras ou dificilmente biodegradáveis, diminui a eficiência ou torna impraticável o tratamento biológico. Para minimizar ou mesmo eliminar este inconveniente pode tentar-se a oxidação parcial dessas substâncias, através de processos de oxidação avançada como foto-Fenton, obtendo-se compostos orgânicos mais simples, facilmente biodegradáveis.

Já foi estudada a redução da carga orgânica em lixiviados de aterros por Loizidou *et al.* [31] verificando-se que este processo de oxidação é eficaz, obtendo-se uma significativa redução, cerca de 35% em CQO. Ensaio cinéticos mostraram que o processo é razoavelmente rápido no início e que a maior parte da oxidação se dá nas primeiras horas. Para um tempo de contacto de 24 horas verificou-se uma redução de 34% em CQO, obtendo-se nas primeiras 4 horas uma redução de cerca de 30%.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRA DE LIXIVIADO

Neste estudo foi utilizado o lixiviado do aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos do Centro Integrado de Tratamento e Eliminação de Resíduos do Planalto Beirão (Tondela, Viseu). Procedeu-se à recolha de efluente bruto e efluentes das várias fases do processo de tratamento do lixiviado (após lagunagem aeróbia e após decantação secundária).

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

No decurso deste trabalho procedeu-se à determinação de diversos parâmetros físico-químicos que sucintamente se descrevem de seguida.

Aquando da recolhas das amostras de lixiviado procedeu-se à determinação do pH, da temperatura e do oxigénio dissolvido utilizando-se um medidor multiparâmetro da Hanna Instrument HI 9828.

Na caracterização dos lixiviados avaliou-se o teor de matéria orgânica através da determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) pelo método de refluxo aberto [5220 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998)], o qual se baseia na quantificação de crómio que é reduzido pelos compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis presentes na amostra após uma digestão a 140 °C durante 2 horas e, da determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (CBO₅) que quantifica o consumo de oxigénio dissolvido pelos microrganismos para oxidar a matéria orgânica biodegradável [método 5210 B. (APHA, 1998)]. Este último parâmetro, foi também utilizado para determinar os teores de compostos orgânico durante os ensaios experimentais bem como o Carbono Orgânico Dissolvido (COD) no qual ocorre uma oxidação catalítica a 680 °C no analisador Shimadzu Total Carbon analyzer 5000 A [método 5310 B. (APHA, 1998)] nas amostras previamente filtradas em filtros de nylon, 0,2 e 0,45 µm. Nas amostras provenientes da foto-oxidação Fenton, a CQO foi determinada usando os kits Merck®Sectroquant (ref.: 1.14541.0001).

Determinou-se o azoto nas formas de nitritos e nitratos. O primeiro foi determinado de acordo com o método calorimétrico 4500 B (APHA, 1998) no qual o ião nitrito reage com a

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

sulfanilamina em meio fortemente ácido. O segundo foi avaliado pelo método D 1254-67 A do Anual Book of ASTM Standards (ASTM, 1973) onde se forma uma coloração amarela resultante da reacção do ião nitrato com a brucina em meio ácido, a qual foi determinada pelo espectrofotómetro PYE Unicam PU 8600 a 410nm. Nas amostras provenientes da foto-oxidação Fenton, os nitratos e o azoto total foram determinados usando os kits Merck®Sectroquant (ref.: 1.14563.0001; 1.14763.001).

Na caracterização dos lixiviados a concentração de sulfatos foi determinada através da sua precipitação com cloreto de bário, formando-se uma turvação que é quantificada por espectrofotometria molecular ao comprimento de onda de 420 nm. No decurso dos ensaios laboratoriais a quantidade de sulfatos, assim como a concentração de cloretos foram determinadas por cromatografia iónica Dionex (DX-120), usando uma coluna Dionex Ionpac AS11-HC 4mmx250mm.

O teor de sólidos foi determinado por gravimetria, neste método filtra-se um volume de amostra por um papel de filtro microfibras de vidro (Fisherbrand MF 200.). Os sólidos suspensos e dissolvidos totais foram determinados pelo método 2540 C e 2540 D, respectivamente, e os sólidos suspensos e dissolvidos voláteis pelo método 2540 E (APHA, 1998).

A concentração do fósforo total e dos fosfatos foram encontrados pelo método do ácido ascórbico 4500-P E. (APHA, 1998), mas no fósforo total realizou-se previamente uma digestão com persulfato de amónio em meio ácido para se converter todo o fósforo a ortofosfatos.

A turvação foi analisada usando o método nefelométrico 2130 B (APHA, 1998), na qual se mede a intensidade da luz difractada pelas partículas em suspensão, utilizando-se para tal um medidor da Merck TurbiQuant 3000IR.

A concentração de H_2O_2 foi monitorizada pelo método de Metavanadato (Nogueira et al., 2005). A solução 0,06 mol/L em 0,36 mol/L de H_2SO_4 (97%, Panreac) foi preparada dissolvendo uma determinada quantidade de metavanadato de amónia (Merck, 99% pureza). Na determinação colométrica da concentração total de ferro dissolvido utilizou-se 1,10-fenantrolina, usando o método ISO 6332. A concentração total de polifenóis foi obtida através da leitura da absorvância a 765nm utilizando reagente Folin-Ciocalteu (merck) (Folin and Ciocalteu, 1927), sendo que a determinação é expressa em mg/l de ácido cafeíco.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Para avaliar quantitativamente a presença de compostos orgânicos aromáticos realizaram-se leituras da absorvância ao comprimento de onda de 254 nm das amostras diluídas 1:25 (comprimento de onda no qual os compostos aromáticos apresentam máxima absorção).

A biodegradabilidade foi avaliada através do consumo de oxigénio dissolvido utilizando um medidor da YSI Incorporated (modelo 5300 biological oxygen) e um banho termoestático da YSI Incorporated (modelo 5301 B). A 5 mL de amostra foi adicionado 1 mL de inoculo e mediu-se a percentagem de oxigénio dissolvido ao longo do tempo por um período de 30 min. O inóculo é proveniente do tanque de arejamento da ETAR do Freixo (Porto).

O método de Zahn-Wellens foi também utilizado no estudo da biodegradabilidade do lixiviado. Num tanque arejado com agitação foram adicionadas as amostras com os nutrientes e o inoculo (proveniente da ETAR do Freixo). Ao longo de 28 dias, o carbono orgânico dissolvido é analisado em intervalos de tempo pré-definidos, para obter-se a percentagem de degradação das várias amostras. O branco foi preparado com água destilada, inoculo e nutrientes, nomeadamente com tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto de férrico (Directive 88/202/EEC). Todas as amostras sofrem uma diluição de 1:2.

3.3 INSTALAÇÃO PILOTO

O trabalho experimental para avaliação do processo oxidativo Foto-Fenton foi realizado na instalação piloto *SOLWATER+AQUACAT ACADUS - 2008/0.6* (fig 4). A instalação piloto consiste num colector parabólico composto (CPC), um tanque de recirculação, uma bomba ($13 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$), uma célula fotovoltaica e uma bateria que armazena a energia eléctrica produzida.

O colector solar é uma unidade CPC, com uma área de 0.59 m^2 , composto por 4 tubos (ligados em série) de borosilicato (50 mm de diâmetro, 1.8 mm de espessura e 1000 mm de comprimento) conectados por junções de polipropileno, com respectivos espelhos de CPC de alumínio anodizado. Os CPC foram construídos pela AoSOL, Energias Renováveis, Lda. (Portugal) e a estrutura de sustentação de alumínio foi desenvolvida pela Ecosystem – Environmental Services, S.A. (Espanha).

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA



FIGURA 4 – ILUSTRAÇÃO DA INSTALAÇÃO PILOTO.

O piloto foi instalado na cobertura do edifício do Departamento de Engenharia Química, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Latitude local $41^{\circ} 11' N$, Longitude local $8^{\circ} 42' W$), direccionada para sul e numa inclinação fixa de 41° . O tanque de recirculação de polipropileno tem a capacidade de 20 L com duas válvulas para regulação do caudal, e uma bomba de recirculação *DAGER TEM – Swiftech* de arraste electromagnético, de 24 W. A instalação piloto solar é completamente autónoma, produzindo energia eléctrica através de um painel fotovoltaico solar de 35 W, mantendo a carga da bateria de 12 V DC 35 Ah. O radiómetro UV-A *ACADUS 85-PLS*, acoplado à instalação piloto na mesma inclinação, é composto por um sensor ultravioleta com pico de medição a 360nm e gama de resposta entre 300 e 400 nm, e permite a medição da radiação solar UV instantânea (W/m^2) e a energia UV acumulada (Wh).

A quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$ kJ/L) recebida em qualquer superfície em igual posição relativamente ao sol, por unidade de volume de água no interior do reactor, no intervalo de tempo Δt é dada pela seguinte expressão (eq. 15):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (15)$$

onde t_n é o tempo que corresponde à amostra n de água, V_t o volume total do reactor, A_r a área de superfície iluminada do colector e $\overline{UV}_{G,n}$ a radiação UV solar média medida durante o período Δt_n . O radiómetro está também acoplado a um sistema de aquisição e transmissão de dados (LS3200 e MAC-3580, DESIGN Instruments, S.A.).

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as experiências foram realizadas entre Março e Abril de 2009 em que as condições atmosféricas nos vários dias variaram entre céu limpo ou nublado.

No tanque da instalação piloto colocou-se 20 L de lixiviado, procedendo-se de seguida a uma recirculação nos colectores durante 15 minutos sem incidência de radiação solar (colectores cobertos com capa negra) e posterior colheita de uma amostra para caracterização inicial.

Seguidamente, procedeu-se a um ajuste de pH a 2,8 com adição lenta (5,6-6,05 mL/L) de H₂SO₄ (Panreac, 97% pureza) de modo a minimizar a formação de espuma e após 15 minutos de agitação foi recolhida nova amostra para caracterização. Posteriormente, foi adicionado peróxido de hidrogénio (30% w/v, Panreac), e foi removida a cobertura dos CPCs. Recolheu-se amostras em tempos pré-definidos para registar a evolução da degradação fotoquímica através da redução de COD, e monitorizou-se o pH, absorvância 254 nm, ferro dissolvido e a concentração de peróxido de hidrogénio. No estudo cinético manteve-se o peróxido de hidrogénio em excesso (300-500 mg/L) adicionando volumes deste reagente durante toda a reacção.

Seguidamente realizou-se uma nova experiência para determinar a biodegradabilidade ao longo da reacção de degradação e para tal, foi adicionado quantidades pré-definidas de peróxido de hidrogénio e após o consumo total de H₂O₂ foi retirada uma amostra e outra quantidade de peróxido de hidrogénio foi adicionada.

Todas as amostras foram pré-filtradas antes das análises, usando filtros de nylon, 0,2 e 0,45 µm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO

A Tabela 6 apresenta as características mais relevantes de afluente bruto (duas amostras de dois locais diferentes do Aterro Sanitário), efluente após lagunagem aeróbia e após decantação secundária, e os valores limites de emissão na descarga de águas residuais constantes no Anexo XVIII do Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

TABELA 6 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO EM DIFERENTES FASES DO TRATAMENTO EXISTENTE.

Parâmetro	Afluente Bruto (entrada – 1)	Afluente Bruto (entrada – 2)	Efluente após lagunagem aeróbia	Efluente após decantação secundária	VLE [DL n.º236/98]
pH	7,56	7,39	8,33	8,35	6,0 – 9,0
Condutividade (uS/cm)	25000	23590	36185	43520	---
OD (mg/L)	8,79	0,25	2,50	0,25	---
Temperatura (°C)	21,40	15,53	16,85	12,41	+ 3 °C
Turvação (NTU)	210	---	---	---	---
CQO (mg/L)	12930	10748	6857	6810	150
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	---	8580	1346	1259	40
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)	1,03	---	---	---	---
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)	<1	---	---	---	50
Azoto total (mg N/L)	---	---	---	---	15
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	1980	---	---	---	2000
Fosfatos (mg PO ₄ ³⁻ /L)	2,46	---	---	---	---
Fósforo total (P mg/L)	10,53	---	---	---	10
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	2361	---	---	---	---
Polifenóis (mg ac. Cafeico/L)	285,61	---	---	578,86	---
Ferro solúvel (mg/L)	61,39	---	---	5,09	2,0
SST (mg/L)	1260	---	---	---	60
SSV (mg/L)	760	---	---	---	---
SDT (mg/L)	20238	---	---	---	---
SDV (mg/L)	10192	---	---	---	---
CT (mg/L)	8424	7565	5287	5175	---
CI (mg/L)	2116,5	2027,2	2467	2353	---
COD (mg/L)	6307	5538	2822	2821	---
CBO ₅ /CQO	---	0,80	0,20	0,18	---
EOM	-1,20	-1,50	0,36	-0,42	---
COD/CQO	0,49	0,52	0,41	0,41	---

O lixiviado apresenta uma cor negra que pode ser justificada pela presença de sulfureto de ferro. O lixiviado apresenta uma elevada concentração de sulfatos (1980 mg/L) e de ferro solúvel (61,39 mg/L) e em regime redutor (condições anaeróbias) forma sulfureto de ferro. A cor mais acastanhada é proveniente dos ácidos húmicos e fúlvicos [2].

A concentração de polifenóis no lixiviado duplicou após o tratamento biológico. Esta situação pode ser justificada pela degradação biológica de compostos mais complexos, levando à formação de compostos polifenólicos. Os valores elevados de condutividade no efluente após lagunagem aeróbia, é atribuído à elevada concentração de cloretos, sulfatos e provavelmente iões de sódio, potássio, magnésio e cálcios que normalmente estão presentes em elevadas concentrações.

O afluente bruto - entrada (1) apresenta uma concentração elevada de sólidos dissolvidos (20 g/L). O carbono orgânico dissolvido sofre uma redução de cerca de 50% após tratamento aeróbio e a carência química de oxigénio uma redução de 30%. O tratamento biológico remove 84% da matéria orgânica biodegradável ($CBO_5 = 1346$ mg/L).

O afluente bruto – entrada (2) tem uma razão CBO_5/CQO de cerca de 80%, indicando a elevada biodegradabilidade do mesmo. Tendo em atenção que o Aterro Sanitário apresenta uma idade perto de 10 anos, o lixiviado gerado deveria apresentar uma razão CBO_5/CQO dentro da gama 0,1-0,3 (Tabela 1). Tal facto pode ser justificado pela enorme quantidade de farinhas de carne e ossos de animais que foram depositados no ano de 2003. Esta situação foi causada pela doença de Encefalopatia Espongiforme Bovina (BSE). Por outro lado, também pode ser justificado pelo sistema de tratamento que tem vindo a ser sujeito. O lixiviado foi sendo armazenado no aterro e posteriormente, em 2001, passou para as duas lagoas de 5.000 m³ cada. Assim o lixiviado, constituído por substâncias em suspensão e substâncias dissolvidas, era alimentado à osmose inversa. Ora se as partículas suspensas apresentassem características de menor biodegradabilidade e pelo tempo de retenção que estavam sujeitas fossem sedimentando nas lagoas, o concentrado da osmose (rejeitado) era composto maioritariamente pelas substâncias dissolvidas. Essas substâncias removidas do lixiviado são mais facilmente biodegradáveis. Uma vez que o concentrado é re-injectado no Aterro Sanitário, esta poderá ser uma possível justificação para as características de biodegradabilidade do afluente bruto no presente momento.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

O efluente após lagunagem aeróbia apresenta baixos valores de CBO_5/CQO (0,20) e de EOM (0,36), (calculado a partir da eq. 16). Estes resultados sugerem que o efluente seja recalcitrante e de difícil oxidação biológica.

$$EOM = \frac{4(COD - CQO)}{COD} \quad (16)$$

onde COD e CQO estão exprimidos em mmoles de C/L e mmoles de O_2/L , respectivamente. EOM compreende valores entre +4 para CO_2 , o maior estado de oxidação do carbono e -4 para CH_4 , o maior estado de redução do carbono.

Desta forma, existe uma larga gama [0,36;+4] no lixiviado após lagunagem aeróbia para realizar a oxidação do carbono pelo processo foto-Fenton, já que a presença de compostos recalcitrantes inviabiliza o tratamento biológico.

O valor da razão COD/CQO dá a indicação da quantidade de oxidante que tem de ser consumido para a eliminação dos compostos orgânicos, isto é, a biodegradabilidade aumenta com o aumento desta razão. Como se pode verificar, após o lixiviado ser tratado por lagunagem aeróbia, a razão COD/CQO diminui para 0,41.

4.2 FOTO-OXIDAÇÃO COM REAGENTE FENTON

A amostra de lixiviado após lagunagem aeróbia foi armazenada à temperatura ambiente durante alguns dias, pelo que, foi necessário determinar novamente alguns parâmetros físico-químicos. Os resultados obtidos encontra-se apresentados na seguinte tabela:

TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO APÓS LAGUNAGEM AERÓBIA

Parâmetro	Lixiviado após lagunagem aeróbia
CQO (mg/L)	8260
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	1346
Azoto total (mg N/L)	2500
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	1980
Fósforo total (mg P/L)	13,9
Cloretos (mg Cl ⁻ /L)	2361
Polifenóis (mg ac. Cafeíco/L)	285,6
Ferro solúvel (mg/L)	1,7
COD (mg/L)	2949
CBO ₅ / CQO	0,16
EOM	-0,20
COD/CQO	0,37

4.2.1 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COD

Antes de iniciar a foto-oxidação com reagente Fenton, o pH foi ajustado para 2,8 e durante a reacção manteve-se constante (sem adição de solução ácida). Na adição de ácido sulfúrico para o ajuste de pH, a concentração do carbono inorgânico (HCO₃⁻, CO₃²⁻) passou de 2376 mg/L para 32,5 mg/L, isto é, foi eliminado quase na totalidade sob a forma de CO₂. Este processo é acompanhado pela formação de grande quantidade de espuma, pelo que, o ácido foi adicionado lentamente. Segundo Gernjak et al. [28], a velocidade da reacção de foto-Fenton aumenta 2,5 vezes, quando a temperatura passa de 20 °C para 35 °C. Pela análise da figura 5 verifica-se que uma temperatura média de 29 °C, pelo que, a velocidade da reacção de foto-oxidação foi influenciada positivamente.

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

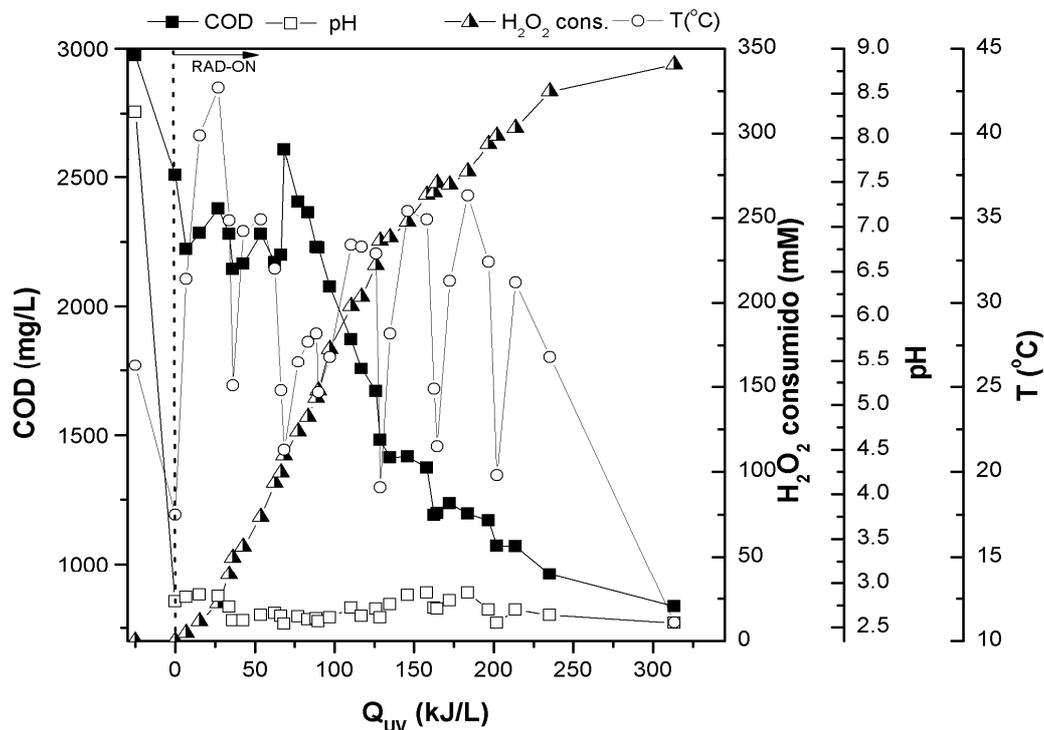


FIGURA 5 – EVOLUÇÃO DO COD, H₂O₂ CONSUMIDO, TEMPERATURA E PH DURANTE A FOTO-OXIDAÇÃO.

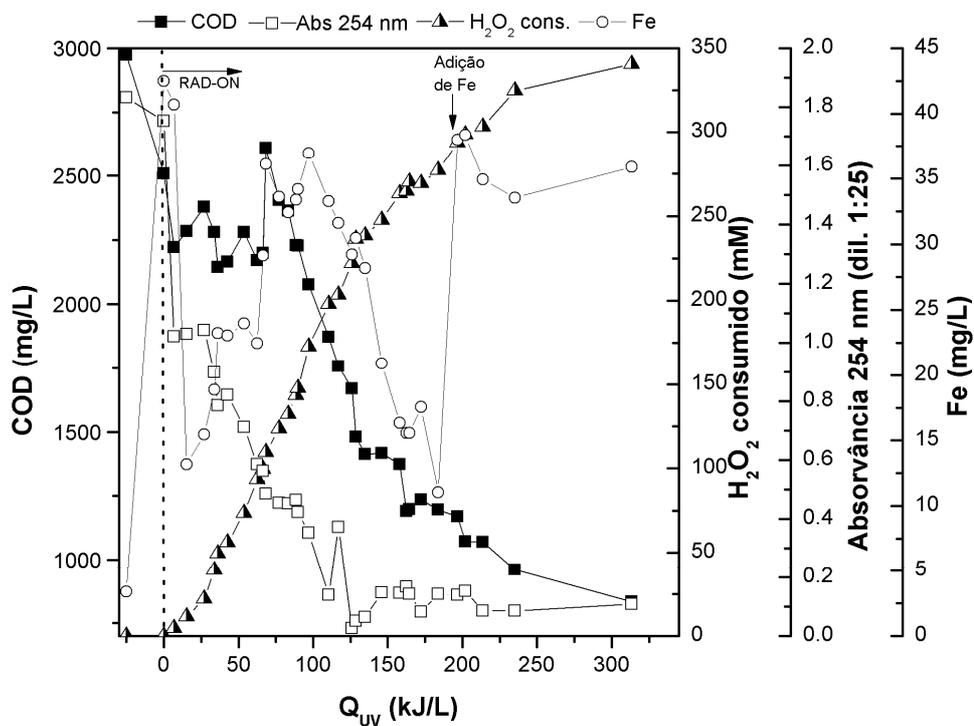


FIGURA 6 – EVOLUÇÃO DO COD, FERRO DISSOLVIDO E ABSORVÂNCIA A 254 NM AO LONGO DA FOTO-OXIDAÇÃO.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Os resultados da figura 5 apresentam a evolução da concentração de carbono orgânico dissolvido, COD, e do consumo de peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , em função da radiação UV acumulada. O lixiviado apresenta uma concentração de ferro solúvel suficiente para a reacção Fenton (20-35 mg/L) (Figura 6). A concentração de ferro solúvel foi diminuindo ao longo da reacção, muitas vezes causada pela complexação com outros compostos. Como este factor poderia limitar a degradação de COD, foi adicionado 30 mg/L de Fe (183,7 kJ_{UV}/L), tendo-se verificado que não afectou a velocidade de degradação de COD. Note-se que para cumprir os valores limite de descarga, o ferro tem que ser precipitado e removido.

A reacção de degradação na fase inicial é lenta até acumular 75 kJ_{UV}/L . Este comportamento pode estar relacionado com a cor negra do lixiviado, diminuindo significativamente a penetração de luz. Nesta fase pode estar a ocorrer unicamente a quebra dos compostos complexos em compostos mais simples, podendo assim justificar, a baixa diminuição da concentração de carbono orgânico dissolvido.

A figura 6 evidência que numa segunda fase do foto-tratamento, a reacção apresenta um comportamento cinético de 1ª ordem (eq. 17), com uma constante cinética (k) de 0,0081 L/kJ_{UV} e uma velocidade inicial de degradação (r_0) de 24,1 mg/kJ_{UV} , determinada pela expressão $r_0 = k.C_0$. O consumo de H_2O_2 apresenta uma correlação linear com a radiação UV acumulada ($k_{H_2O_2} = 1,74 \text{ mmol } H_2O_2 / \text{kJ}_{UV}$). Nesta fase, obteve-se uma mineralização de cerca de 50% de COD (2403 para 1190 mg/l).

$$\frac{dC}{dE} = -k.C \quad (17)$$

Posteriormente verifica-se que a reacção se torna lenta, pois a degradação do carbono orgânico não é significativa para a radiação que utiliza. Esta última fase pode ser justificada devido à presença de compostos carboxílicos de cadeia curta e à formação de intermediários, como ácidos orgânicos alifáticos e outros compostos hidroxilados.

O lixiviado tratado por foto-oxidação com reagente Fenton em colectores parabólicos compostos atingiu 60% mineralização após 164,7 kJ_{UV}/L e um consumo de 270,2 mM de H_2O_2 .

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

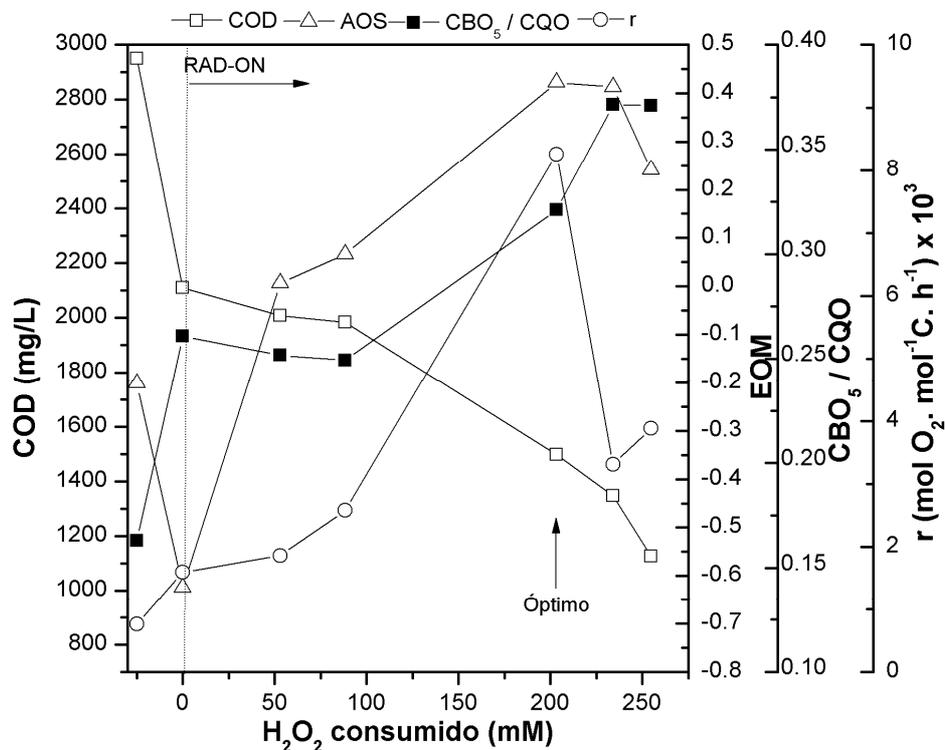


FIGURA 8 – EVOLUÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO MÉDIO, RELAÇÃO CBO₅/CQO E DA VELOCIDADE DE CONSUMO DE OXIGÉNIO EM FUNÇÃO DO CONSUMO DE H₂O₂ NA FOTO-OXIDAÇÃO FENTON.

Com a determinação dos parâmetros COD e CQO nas diferentes fases, foi possível determinar o parâmetro EOM que indica uma estimativa do grau de oxidação da matéria e indirectamente, a biodegradabilidade da mesma. A figura 8 mostra que após consumir 52,9 mM H₂O₂, o valor de EOM passa de -0,62 para +0,01. O aumento de EOM sugere que foram formados compostos orgânicos mais oxidados na reacção de foto-oxidação Fenton. O valor máximo EOM (+ 0,42) foi atingindo após o consumo de 203,3 mM de peróxido de hidrogénio. Após este valor, o EOM mantém-se constante, sugerindo que a natureza química dos intermediários gerados não varia significativamente.

A razão CBO₅/CQO aumenta ao longo do tratamento, mantendo-se constante a partir de 234,2 mM H₂O₂. Quando a razão é superior a 0,3, sugere que o efluente seja biodegradável. O lixiviado atinge o valor de 0,32 após o consumo de 203,3 mM de peróxido de hidrogénio.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

A análise respirométrica consistiu em inocular as amostras com lamas activadas provenientes de um tanque de arejamento e monitorizar o consumo de oxigénio ao longo do tempo. A figura 8 mostra uma evolução de (r) ao longo da reacção de degradação, atingindo o maior valor ($8,27 \times 10^{-3} \text{ mol O}_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C} \cdot \text{h}^{-1}$) também para um consumo de 203,3 mM de H_2O_2 . Desta forma os resultados do EOM e da CBO_5/CQO podem ser validados pela coerência com estes resultados. As lamas activadas usadas deveriam ser provenientes da lagoa aeróbia do Aterro Sanitário do Planalto Beirão, uma vez que estas já se encontram aclimatizadas a este efluente, e a amostra de controlo deveria ter sido efectuada com uma solução de 5 000 mg Cl^-/L , uma vez que esta concentração média presente no lixiviado afecta o crescimento microbiano.

Verificou-se que a concentração de sulfatos (16 g/L) e de cloretos (5 g/L) mantém-se elevada ao longo da foto-oxidação Fenton. A concentração de nitratos (170 mg/L) diminui ao longo do tratamento, atingindo 12.5 mg/L após consumir 326,5 mM H_2O_2 . A concentração de fósforo mantém-se constante ao longo da foto-degradação no valor médio de 13.5 mg P/ L. A figura 9 evidencia o comportamento do azoto total e o do azoto amoniacal ao longo da reacção, atingindo uma concentração mínima de 2508 mg N/L e 2640 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ após consumir 254,8 mM H_2O_2 .

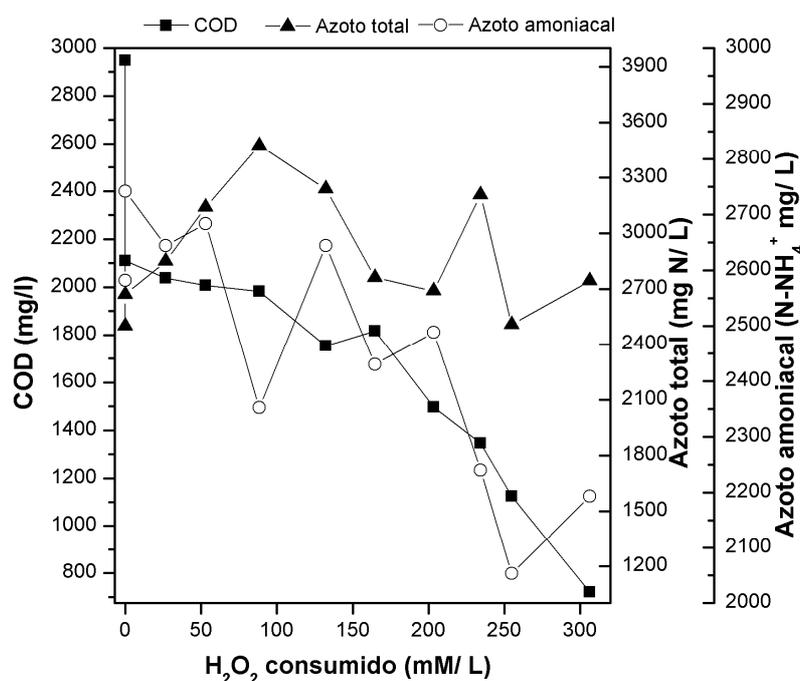


FIGURA 9 – EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COD, AZOTO TOTAL E AMONIAICAL NA FOTO-OXIDAÇÃO FENTON.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Ainda no sentido de avaliar a biodegradabilidade, as amostras foram analisadas pelo método de Zahn-Wellens (ZW). Segundo este método, o efluente é considerado biodegradável quando a percentagem de degradação atinge os 70%. A percentagem de degradação (D_t) foi determinada através da seguinte expressão:

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (18)$$

em que C_A corresponde à concentração de COD medida após 3h de incubação, C_t a concentração de COD ao fim do instante t, C_{BA} a concentração de COD no branco ao fim de 3h de incubação e C_B representa a concentração de COD do branco ao fim do instante t. O teste é considerado válido, já que a amostra de referência que é composta por glucose e respectivos nutrientes, apresenta uma degradação superior a 70% ao fim de 14 dias.

Pela análise da figura 10, verifica-se que ao fim de 28 dias, a amostra L6 apresenta um valor de percentagem de degradação muito próximo dos 70%, o que indica que após o consumo de 132,3 mM H_2O_2 (83,5 kJ_{UV}/L), o efluente torna-se biodegradável (COD = 1753 mg/L, CQO = 4230 mg/L).

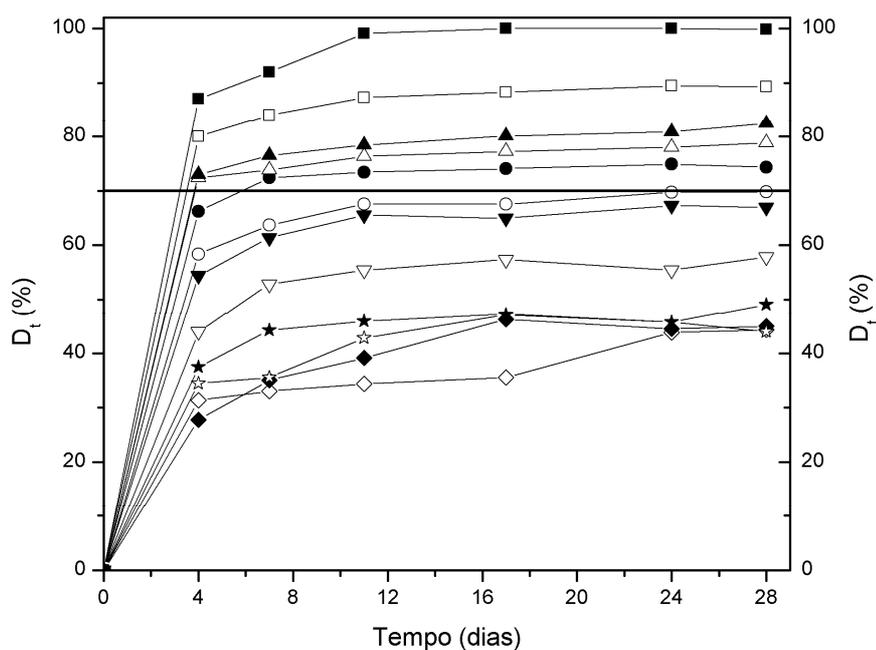


FIGURA 10 – EVOLUÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE PELO MÉTODO ZAHN-WELLENS NA FOTO-OXIDAÇÃO FENTON.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

◇ - L1, 0 mM H₂O₂ consumido; ◆ - L2, 0 mM H₂O₂ consumido; ☆ - L3, 26.5 mM H₂O₂ consumido; ★ - L4, 52.9 mM H₂O₂ consumido; ▽ - L5, 88.2 mM H₂O₂ consumido; ▼ - L6, 132.3 mM H₂O₂ consumido; ○ - L7, 164.7 mM H₂O₂ consumido; ● - L8, 203.3 mM H₂O₂ consumido; △ - L9, 234.2 mM H₂O₂ consumido; ▲ - L10, 254.8 mM H₂O₂ consumido; □ - L11, 306.2 mM H₂O₂ consumido; ■ - Referência.

A figura 11 representa o comportamento dos valores totais de radiação solar (W/m²) e da insolação solar (h) média para cada mês e a figura 7 a radiação UV (kJ/L), no período de 2004 a 2008 no distrito de Viseu. Esta informação foi registada pelo Instituto de Meteorologia, I.P.

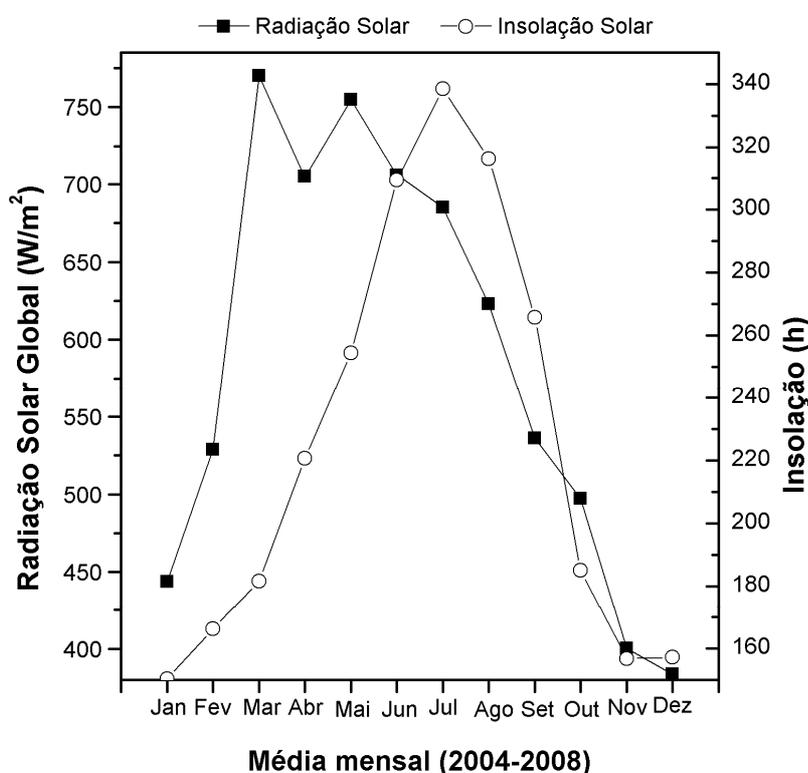


FIGURA 11 – VALORES TOTAIS DE RADIAÇÃO SOLAR E INSOLAÇÃO SOLAR MÉDIA DE CADA MÊS EM VISEU.

A figura 12 mostra que o período de maior radiação solar é entre Março e Julho, com uma radiação média de 724.2 W/m² (considerando que a radiação UV corresponde a 5% do espectro solar) tendo-se verificado que a radiação máxima UV é acumulada no mês de Julho. Os meses de Janeiro, Fevereiro e o período de Outubro em Dezembro, apresentam uma radiação solar média inferior, cerca de 464.9 W/m² por mês. Para os meses de Agosto e Setembro (579.4 W/m²), a radiação solar é similar à radiação média anual (586.1 W/m²).

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

No período de 2004-2008, o mês de Julho obteve em média cerca de 338.6 horas de sol (valor máximo anual) e uma média anual de 225.2 horas, conforme é possível verificar na figura 11.

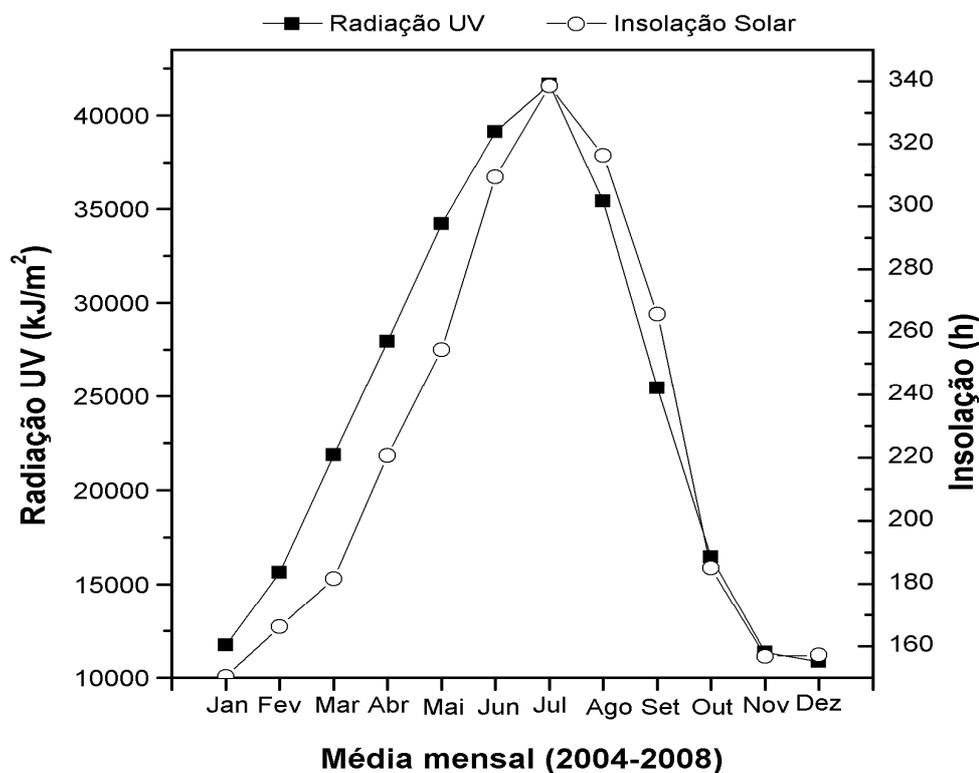


FIGURA 12 – VALORES TOTAIS DE RADIAÇÃO UV E INSOLAÇÃO SOLAR MÉDIA DE CADA MÊS EM VISEU.

A tabela 8 resume os valores médios de radiação solar global e UV, e os caudais médios de lixiviado gerado nos períodos de baixa (Janeiro, Fevereiro, Outubro, Novembro e Dezembro), média (Agosto e Setembro) e alta radiação (Março, Abril, Maio, Junho e Julho).

TABELA 8 – VALORES MÉDIOS DE RADIAÇÃO SOLAR E CAUDAIS DE LIXIVIADO PARA OS DIFERENTES PERÍODOS.

	Baixa	Média	Alta
Radiação solar global (W/m ²)	464.9	579.4	724.2
Radiação solar UV (kJ/ m ²)	13.202,3	30.424,5	32.960,5
Caudal médio (m ³ / d)	300	250	150

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

4.2.3 DIMENSIONAMENTO DA ÁREA DOS COLECTORES PARABÓLICOS COMPOSTOS

A área de CPCs necessária obtém-se pela seguinte expressão:

$$A_c = \frac{E_{UV} V_a}{R_{UV}} \quad (19)$$

O consumo de 132.3 mM de H₂O₂ corresponde a uma necessidade de radiação (E_{UV}) de 83.5 kJ/L. A radiação UV acumulada anualmente foi, em média no período de 2004-2008 no distrito de Viseu, cerca de 291.663,7 kJ/m². Sabendo que o volume anual (V_a) de lixiviado a tratar é de 91.250 m³ (considerando um caudal médio de 250 m³/d), obtém-se uma necessidade de colectores 36.605 m² de área (A_c).

O custo dos colectores CPCs (79,61 €/m²) foi determinado a partir de uma estimativa logaritmica baseada num estudo realizado por Malato et al. (1999) – Solar Detoxification. O custo de tratamento por foto-Fenton é de 8 €/m³, e foi calculado baseando na metodologia apresentada na Tabela 9.

TABELA 9 – ESTIMATIVA DOS CUSTOS DA FOTO-OXIDAÇÃO COM REAGENTE DE FENTON.

Custos Directos (€)	
Custo total dos colectores	2.201.784
Tubagem e tanques (8% do custo dos colectores)	176.143
Equipamento auxiliar e de controlo (10% do custo dos colectores)	220.178
Outros (15% do custo dos colectores)	330.268
Custo total directo (CTD)	2.079.598
Custos Indirectos (€)	
Contingências (12% CTD)	249.552
Parte de reserva (1% CTD)	20.796
Investimento inicial (INV)	2.349.954
Custo Anual	
Capital (13% INV)	305.493
Consumíveis (Tabela A4)	305.978
Operação e manutenção (5% INV)	117.497
Custo total anual	728.968
Custo do foto-tratamento (€/m³)	7.99

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

A tabela 10 apresenta os encargos financeiros anuais no que respeita ao consumo de reagentes necessários no tratamento.

TABELA 10 – QUANTIDADE E CUSTO ANUAL POR REAGENTE CONSUMIDO.

Consumíveis	Quantidade (m ³)	Custo Anual (€)
Peróxido de Hidrogénio	1.368	287.323
Ferro	0	0
Ácido sulfúrico	681	11.356
Hidróxido de sódio	183	7.300

A figura 13 ilustra o lixiviado no colector parabólico composto ao longo da foto-oxidação Fenton, na fase inicial, intermédia e final, respectivamente.

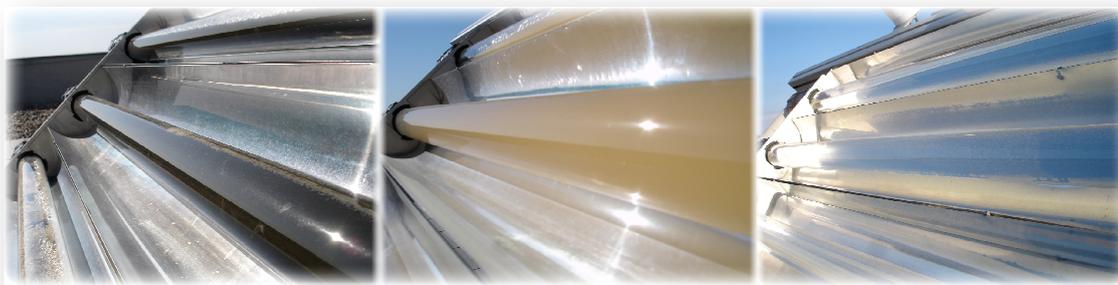


FIGURA 13 – ILUSTRAÇÃO DO LIXIVIADO AO LONGO DA FOTO-OXIDAÇÃO FOTO-FENTON.

4.3 OXIDAÇÃO BIOLÓGICA APÓS FOTO-FENTON

Os resultados obtidos indicam que após o consumo de 132,3 mM H₂O₂ na foto-oxidação Fenton, o efluente torna-se biodegradável e apresenta as seguintes características:

TABELA 11 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO APÓS FOTO-OXIDAÇÃO BIOLÓGICA.

Parâmetro	Resultado
CQO (mg/L)	4230
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	1221
Azoto total (mg N/L)	3238
Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	2644
Sulfatos (g SO ₄ ²⁻ /L)	16,4
Fósforo total (mg P/L)	15,7
Cloretos (g Cl ⁻ /L)	5,7
Polifenóis (mg ac. Cafeico/L)	95,9
Ferro solúvel (mg/L)	35,4
COD (mg/L)	1753

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Uma vez que não foi determinada experimentalmente a concentração da CBO_5 para esta amostra, o valor apresentado corresponde à média entre a amostra anterior (88,2 mM H_2O_2 consumido) e a amostra posterior (203,3 mM H_2O_2 consumido). O lixiviado após sofrer foto-oxidação com reagente de Fenton pode ser oxidado biologicamente, por um sistema de lamas activadas composto por um reactor biológico (compartimento anóxico + compartimento aeróbio) e um tanque de decantação.

O azoto presente no efluente encontra-se principalmente na forma de amónia e na forma orgânica. Para efeito de dimensionamento, foi apenas tido em conta apenas a concentração de azoto amoniacal (2644 mg $N-NH_4^+/L$), desprezando a contribuição da hidrólise do azoto orgânico. Assim, introduziu-se uma fase de desnitrificação antes da fase aeróbia.

O dimensionamento efectuado pretende obter um efluente com as características dentro dos valores limite de emissão constantes no Anexo XVIII do Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS PRETENDIDAS NO LIXIVIADO PARA DESCARGA NO MEIO HÍDRICO.

Características desejadas	
CBO_5	40 mg/L
SST	60 mg/L
$N-NH_4^+$	10 mg/L

Seguidamente apresentam-se os resultados obtidos no dimensionamento do sistema de lamas activado para o lixiviado, após sofrer o tratamento foto-Fenton. A concentração de sólidos suspensos totais foi estimada. Os critérios base do projecto e os cálculos efectuados encontram-se no Anexo C.

TABELA 13 – PARÂMETROS DO LIXIVIADO CONSIDERADOS PARA DIMENSIONAMENTO.

Dados de entrada	
Caudal médio	250 m^3/d
Caudal máximo	300 m^3/d
Caudal mínimo	150 m^3/d
Carga afluyente CBO_5	305 kg/d
Carga afluyente SST	50 kg/d
Carga afluyente $N-NH_4^+$	661 kg/d
CBO_5	1221 mg/L
SST	200 mg/L
$N-NH_4^+$	2644 mg/L

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

TABELA 14 – DIMENSIONAMENTO DO REACTOR BIOLÓGICO.

Reactor biológico		
SSVRB	9500	mg/L
Carência O ₂ síntese celular	184	kgO ₂ /d
Carência O ₂ respiração endógena	61	kgO ₂ /d
Carência O ₂ nitrificação	2987	kgO ₂ /d
Carga N-NH ₄ ⁺ oxidado	653	kgNH ₄ ⁺ /d
Necessidade de O ₂ , caudal máximo	6363	kgO ₂ /d
Necessidade de O ₂ , caudal médio	6332	kgO ₂ /d
Volume total (anóxico+aeróbio)	83.7	m ³
Área requerida	20.9	m ²
Profundidade	4	m
Comprimento	6.5	m
Largura	3.2	m
Volume anóxico	20.9	m ³
Tempo ret. hidráulica, total	8.0	h
Tempo ret. hidráulica, anóxico	2.0	h
θ _c , idade das lamas, total	5.4	d
θ _c , idade das lamas, aeróbio	4.1	d

TABELA 15 – DIMENSIONAMENTO DO DECANTADOR SECUNDÁRIO.

Decantador secundário circular	Carga Hidráulica		Carga SST	
SSTRB	7.98	kg/m ³	7.98	kg/m ³
Caudal de recirculação de lamas	10.4	m ³ /h	10.4	m ³ /h
Caudal de lamas em excesso	0.9	m ³ /h	0.9	m ³ /h
Taxa aplicação superficial, média	0.92	m ³ /m ² .h	5	kg/m ² .h
Taxa aplicação superficial, máximo	1.12	m ³ /m ² .h	6	kg/m ² .h
Área requerida	11	m ²	33	m ²
Diâmetro	3.8	m	6.5	m
Altura, parte cilíndrica	3.5	m	3.5	m
Altura cone	0.2	m	0.2	m
Volume do decantador	40.3	m ³	119.3	m ³
Tempo ret. hidráulica, médio	1.9	h	5.7	h
Tempo ret. hidráulica, mínima	1.8	h	3.4	h

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

No dimensionamento do decantador secundário foram analisados os valores obtidos para o critério da carga hidráulica superficial e para o critério da carga de sólidos suspensos totais. Dado que o tempo de retenção de 5.7 h encontra-se dentro da gama aceitável, definiu-se que o decantador circular apresenta uma área de 33 m² (V = 119.3 m³).

Deste modo, o desenho efectuado do sistema de tratamento biológico permite obter as seguintes eficiências de tratamento:

TABELA 16 – EFICIÊNCIA ESTIMADA NO TRATAMENTO POR LAMAS ACTIVADAS.

Eficiência	
CBO ₅	96,7 %
SST	80,0 %
N-NH ₄ ⁺	99,6 %
CQO	99,1 %
COD	99,2 %

O desenho final para o tratamento do lixiviado do Planalto Beirão é composto por (1) lagoa primária, já existente onde se realiza uma pré-oxidação biológica, pela (2) foto-oxidação com reagente de Fenton, para a eliminação de compostos recalcitrantes (fenóis, aromáticos,...) tornando o efluente biodegradável, e por um (3) sistema de lamas activadas, onde ocorre a oxidação metabólica obtendo-se os parâmetros abaixo do limite de emissão (Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto) para ser entregue adequadamente ao domínio hídrico, ribeiro do Vale. A lagoa final retém a água tratada para ser utilizada na rega de áreas ajardinadas e de caminhos de acesso no aterro e nas lavagens das instalações.

As lamas em excesso podem ser encaminhadas para a Central de Valorização Orgânica, em fase final de construção no CTRSPB, para a produção de composto a partir de um processo de digestão anaeróbia seguida de compostagem.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

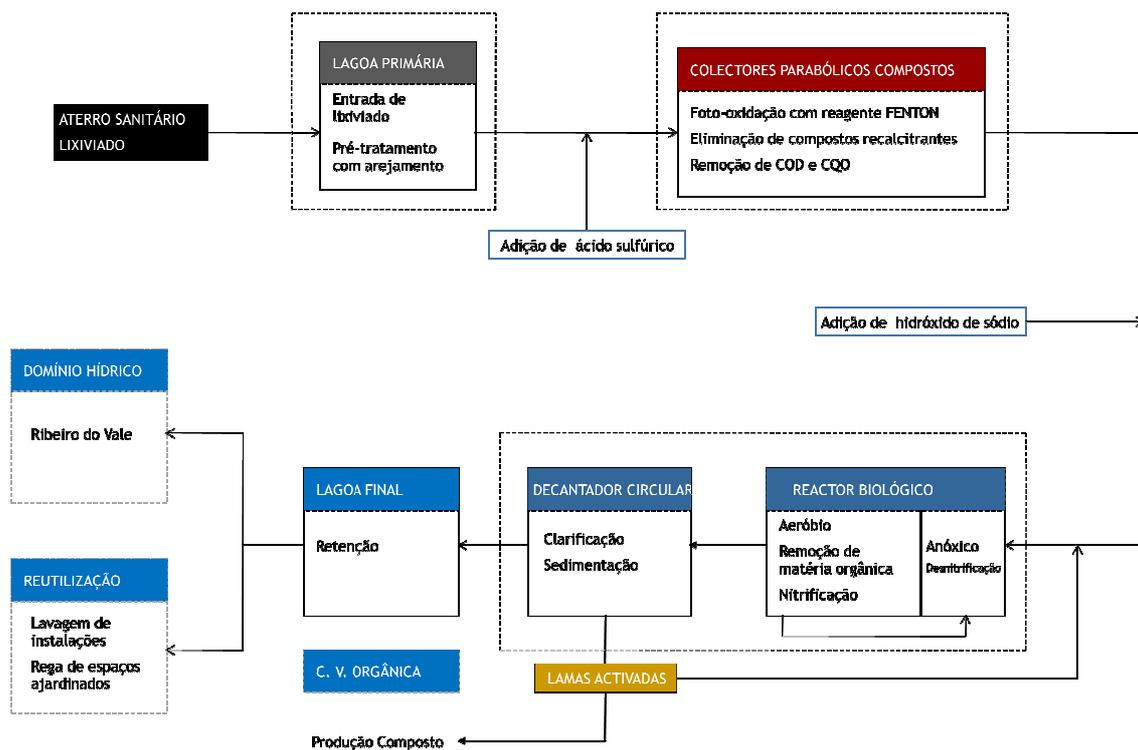


FIGURA 14 – ESQUEMA DO TRATAMENTO COMBINADO DE FOTO-OXIDAÇÃO FENTON E DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA POR LAMAS ACTIVADAS PARA O ATERRO SANITÁRIO PLANALTO BEIRÃO.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A elevada carga poluente, potencialmente tóxica, que o lixiviado apresenta, constitui a característica mais relevante na dificuldade de tratamento. O trabalho desenvolvido integrou uma componente experimental sobre o tratamento do lixiviado do aterro de RSU pré-tratado por lagunagem aeróbia e uma proposta de tratamento integrado como alternativa ao processo existente de separação por osmose inversa.

Numa instalação piloto de Colectores Parabólicos Compostos (CPCs) colocou-se 20 L de lixiviado e registou-se a evolução da degradação fotoquímica através da redução de COD e mantendo o peróxido de hidrogénio em excesso. O lixiviado tratado por foto-oxidação com reagente Fenton em colectores parabólicos compostos atingiu 60% mineralização após 164,7 $\text{KJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ e um consumo de 270,2 mM de H_2O_2 , uma constante cinética de 0,0081 $\text{L}/\text{KJ}_{\text{UV}}$ e uma velocidade de degradação de 24,1 $\text{mg}/\text{KJ}_{\text{UV}}$. O consumo de H_2O_2 apresenta uma correlação linear com a radiação UV acumulada por unidade de volume de lixiviado ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,74 \text{ mmol H}_2\text{O}_2/\text{KJ}_{\text{UV}}$). Na fase inicial, até acumular 75 $\text{KJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, a reacção de degradação de COD é lenta, uma vez que apenas pode estar a ocorrer a quebra dos compostos complexos em compostos mais simples.

Posteriormente foi realizada uma nova experiência para determinar a biodegradabilidade ao longo da reacção de degradação, concluindo-se que esta é atingida após o consumo de 132,3 mM H_2O_2 . A degradação de polifenóis acompanha a tendência da absorvância a 254nm, existe uma diminuição significativa de compostos aromáticos. Para um consumo de 203,3 mM de H_2O_2 obteve-se a concentração de 50,3 mg ácido cafeíco/L (redução em 87%). O efluente necessita de 83.5kJ de radiação UV /L para se tornar biodegradável. Dado que a radiação UV acumulada anualmente foi, em média no período de 2004-2008 no distrito de Viseu, cerca de 291.663,7 kJ/m^2 e que o volume anual de lixiviado a tratar é de 91.250 m^3 , obtém-se a necessidade de 36.605 m^2 de área de CPCs. Assim, obtém-se um custo de tratamento de 8 €/ m^3 .

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

Em trabalhos futuros, sugere-se o estudo da degradação de COD, pela foto-oxidação Fenton, para diferentes concentrações de ferro solúvel de modo a avaliar a influência na velocidade da reacção de degradação de COD. Propõem-se também a optimização do processo de foto-tratamento Fenton para operação em contínuo, com vista à aplicação desta tecnologia e à optimização em escala real, nomeadamente no Aterro Sanitário. Tendo em conta os resultados obtidos no estudo da biodegradabilidade, será interessante prosseguir a aplicação real a um sistema de lamas activadas e comparar os resultados obtidos neste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Tchobanoglous, H. Theisen e A. S. Vigil, "Integrated Solid Waste management", McGraw-Hill International Editions (1992).
- [2] T. Poznyak, G.L. Bautista, I. Chaírez, R. I. Córdova, L.E. Ríos, "Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment", *Journal Hazardous Materials* 152 (2008) 1108-1114.
- [3] P.M.Bueno, R. Bertazzoli, "Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor", *Chemosphere* 58 (2005) 41-46.
- [4] C.R. O'Melia, W.C. Becker, K.K. Au, "Removal of substances by coagulation", *Water Sci. Technol.* 40(9) (1999) 47-54.
- [5] A. Tatsi, A.L. Zouboulis, K. A. Matiss, P. Samara, "Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates" *Chemosphere* 53 (2003) 737-747.
- [6] T.A. Kurniawan, W.-H. Lo, G.Y.S. Chan, "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate", *Hazard. Mater.* B129 (2006) 80–100.
- [7] I. Osturk, M. Altinbas, I. Koyuncu, O. Arikan, C. Gomec-Yangin, "Advances physicochemical treatment experiences on yang municipal landfill leachates", *Waste Manage.* 23 (2003) 441–446.
- [8] S.K. Martinen, R.H. Kettunen, K.M. Sormunen, R.M. Soimasuo, J.A. Rintala, "Screening of physical-chemical methods for removal of organic material", nitrogen and toxicity from lowstrength landfill leachates, *Chemosphere* 46 (2002) 851–858.
- [9] F.J. Rivas, F. Beltr'an, F. Carvalho, B. Acedo, O. Gimeno, "Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process", *Hazard. Mater.* B116 (2004) 95–102.
- [10] X. Wang, S. Chen, X. Gu, K. Wang, "Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process", *Waste Management* 29 (2009) 1354-1358.

- [11] I.R. Monje, M.T. Orta de Velasquez, "Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachate by coagulation–ozonation coupling processes", *Water Res.* 38 (9) (2004) 2359–2367.
- [12] T. Poznyak, L.F. Bautista, I. Monje, I. Cordova, E. Ríos, "Decomposition of organic compounds in landfill leachate by ozone after coagulation treatment, in: IOA-EA3G International Conference, Advances in Science and Engineering for Industrial Application of Ozone and Related Oxidants", Barcelona, Spain, March 10–12, 2004, pp. II.1.2.-1–II.1.2.-6.
- [13] U. Welander, T. Henrysson, Physical and chemical treatment of a nitrified leachate from a municipal landfill, *Environ. Technol.* 19 (1998) 591.
- [14] F.J. Rivas, F.J. Beltran, F. Carvalho, P.M. Alvarez, Oxone-promoted wet air oxidation of landfill leachates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 749–758.
- [15] H. Zhang, D. Zhang, J. Zhou, Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *Hazard. Mater.* B135 (2006) 106–111.
- [16] S. Renou, J.G. Givaudan, S.Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, "Landfill leachate treatment: Review and opportunity" *Journal of Hazardous Material* 150 (2008) 468-493.
- [17] V. J. P. Vilar, R. A. R. Boaventura, "Destoxificação Solar de Águas e Efluentes Contaminados com Poluentes Recalcitrantes" *Indústria e Ambiente* 49 (2008).
- [18] S. F. Kang., C. H. Liao, M. C. Chen, "Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process", *Chemosphere* 46 (2002) 923- 928.
- [19] N. S. S. Martinez, J. F. Fernández, X. F. Segura, A. S. Ferrer, "Pre-oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent", *Journal of Hazardous Materials B*, 101(2003) 315 – 322.
- [20] J.M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: An emerging discipline involving multiphase system", *Catalysis Today* 24 (1995) 157-164.
- [21] D.F. Ollis, "Solar-assisted photocatalysis for water purification: Issues, data, questions. Photochemical conversion and storage of solar energy", Kluwer Academic Publishers, 1991

- [22] J. B. Galvez, S. M. Rodriguez, "Solar detoxification", S.a.C.O. United Nations Educational, 2003.
- [23] D. Y. Goswami, "A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes", *Journal of Solar Energy Engineering* 119 (1997) 101-107.
- [24] D. Y. Goswami, "Engineering of solar photocatalytic detoxification and disinfection processes", in: K.W. Boer, *Advances Solar Energy*, Boulder, CO (1995) 165-209.
- [25] K. Pacheco, A.S. Watt, C.S. Turchi, "Solar detoxification of water: Outdoor testing of prototype photoreactors", *Solar Engineering* (1993) 43-49.
- [26] E. R. Bandala, C. A. Arancibia-Bulnes, S. L. Orozco, C. A. Estrada, "Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation", *Solar Energy* 77 (2004) 503-512.
- [27] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcon, M.I. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, W. Gernjak, "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors", *Catalysis Today* 122 (2007) 137-149.
- [28] W. Gernjak, M. Lapertot, C. Pulgarin, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, L. Perez-Estrada, I. Oller, S. Malato, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-fenton, *Water Research* 40 (2006) 1086-1094.
- [29] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 36:1-84.
- [30] S. Malato, J. B. Gálvez, M.I. Maldonado, P. F. Ibáñez, D. A. Padilla, M. C. Pereira, J. F. Mendes, J. C. de Oliveira, Engineering of solar photocatalytic collectors, *Solar Energy* 77 (2004) 513-524.
- [31] M. Loizidou, A. Papadopoulo, E.G. Kapetanios, Application of chemical oxidation for the treatment of refractory substances in leachates, *Journal of Environmental Science Health A28* (1993) 385-394.

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

ANEXO A

TABELA A1 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO COD.

Q_{UV} (KJ_{UV}/L)	TOC (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM)	Abs 254 nm (1:25)	Fe (mg/L)
0	2974	0.00	1.833	3.41
0	2509	0.00	1.753	42.5
6.95	2222	4.66	1.021	40.7
15.29	2283	11.51	1.03	13.17
26.94	2378	22.19	1.042	15.44
33.80	2280	39.23	0.898	18.88
36.06	2145	49.21	0.785	23.22
42.68	2164	55.92	0.821	23.04
53.88	2281	73.54	0.711	23.98
62.60	2170	93.65	0.585	22.47
66.49	2198	99.60	0.562	29.14
68.48	2610	109.55	0.486	36.12
77.10	2403	123.61	0.454	33.60
83.53	2362	132.23	0.453	32.43
88.50	2230	143.39	0.464	33.37
90.05	2227	147.74	0.423	34.20
97.22	2076	172.59	0.352	36.95
110.43	1874	197.92	0.139	33.26
116.97	1758	203.35	0.372	31.60
125.98	1669	222.12	0.026	29.22
128.57	1481	236.38	0.051	30.46
134.86	1412	238.41	0.064	28.16
145.82	1417	247.46	0.147	20.92
158.08	1373	263.49	0.146	16.35
162.69	1190	264.73	0.168	15.56
164.64	1197	270.24	0.143	15.56
172.46	1235	269.24	0.082	17.56
183.70	1196	277.16	0.142	11.03
196.60	1170	293.91	0.14	38.01
202.00	1071	298.68	0.153	38.35
213.62	1069	303.16	0.085	34.92
235.07	959	324.76	0.085	33.52
313.31	834	340.55	0.108	35.90

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

ANEXO B

TABELA B1 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE CLORETOS, SULFATOS, CBO₅, CQO EM FUNÇÃO DO CONSUMO DE H₂O₂.

H ₂ O ₂ cons. (mM)	Cloretos (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	CBO ₅ (mg/L)	CQO (mg/L)
0.00	5842	2291	1346	8260
0.00	5854	16029	1696	6505
52.94	5333	16215	1346	5345
88.24	5800	16697	1296	5200
203.31	5632	16549	1146	3570
234.19	5698	16423	1196	3220
254.78	5792	16758	1046	2820

TABELA B2 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE COD, CONSUMO DE OXIGÉNIO, ABS 254 NM E POLIFENÓIS EM FUNÇÃO DO CONSUMO DE H₂O₂.

H ₂ O ₂ cons. (mM)	COD (mg/L)	r (mol O ₂ . mol ⁻¹ C.h ⁻¹)*10 ³	Abs 254 nm (1:25)	Polifenóis (mg/L)
0.00	2949	0.76	1.942	517.87
0.00	2110	1.60	1.109	231.76
52.94	2008	1.86	0.683	141.46
88.24	1983	2.59	0.499	111.51
203.31	1497	8.27	0.249	67.25
234.19	1346	3.32	0.224	52.50
254.78	1125	3.88	0.219	50.27

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

TABELA B3 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE FERRO SOLÚVEL, FÓSFORO TOTAL, FOSFATOS EM FUNÇÃO DO CONSUMO DE H₂O₂.

H ₂ O ₂ cons. (mM)	Ferro solúvel (mg/L)	Fósforo total (mg/L)	Fosfatos (mg/L)
0.00	1.72	13.88	2.32
0.00	30.39	14.42	2.16
52.94	30.99	13.71	2.41
88.24	32.27	14.18	2.50
203.31	32.01	12.89	2.08
234.19	23.52	12.21	2.21
254.78	22.62	10.90	2.14

TABELA B4 – RESULTADOS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE AZOTO TOTAL E AZOTO AMONICAL EM FUNÇÃO DO CONSUMO DE H₂O₂.

H ₂ O ₂ cons. (mM)	Azoto total (mg N/L)	Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)
0.00	2500	2582
0.00	2670	2742
52.94	3140	2683
88.24	3475	2353
203.31	2690	2489
234.19	3206	2240
254.78	2508	2053

ANEXO C

TABELA C1 – CRITÉRIOS BASE DO PROJECTO E OS CÁLCULOS NO DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA POR LAMAS ACTIVADAS.

1. Parâmetros cinéticos e estequiométricos		
Y	0.6	mgSSV/mgCBO ₅
K _d (1/d)	0.08	d ⁻¹ (20°C)
θ	1.07	d ⁻¹
O ₂ /SSb	1.42	gO ₂ /gSSV
CBO _u /CBO ₅	1.46	biodegradáveis
CBO _u /X _b	1.42	
Afluente Bruto		
SSb/SS	0.6	
SSV/SS	0.8	
Produção de biomassa no TA		
SSb/SS	0.8	
SSV/SS	0.9	
Após um tempo igual à idade do lodo		
SSV/SS	0.84	
2. Parâmetros de Projecto		
2.1 Reactor biológico		
θ _c , idade das lammas	5	d
SSVRB	9500	mg/L
R	1	
2.1.1 Cálculo da CBO solúvel do efluente final		
X _{vefl}	50.4	mgSSV/L
K _d	0.08	d ⁻¹
f _b	0.58	mgSSb/SSV
f _b (b')	0.73	mgSSb/SSV
X _{befl}	29.47	mgSSb/L
CBO ₅ susp	28.67	mg/L
CBO ₅ solúvel	11.33	mg/L
Eficiência	96.72	%
S _r , carga CBO ₅ removida	302	kgCBO ₅ /d
CQO, estimativa	38	mg/L
COD, estimativa	14	mg/L

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

2.1.2 Sólidos afluentes ao reator

Px	50.0	kgSS/d
Pxv	40	kgSSV/d
Pxb	24	kgSSb/d
Pxnb	16	kgSSnb/d
Pxi	10.0	kgSSi/d

2.1.3 Sólidos biológicos formados no reator

Pxv	181.4499	kgSSV/d
Px	201.611	kgSS/d
Pxi	20.1611	kgSSi/d
Pxb	106.1111	kgSSb/d
Pxnb	75.33886	kgSSnb/d
Pxb destruídos	34.39809	kgSSb/d
Pxb líquida	71.71298	kgSSb/d
Pxv líquida	147.0518	kgSSV/d

2.1.4 Resumo do reator

Pxi	30.2	kgSSi/d
Pxnb	91.33886	kgSSnb/d
Pxb	130.1111	kgSSb/d
Pxv	221.4499	kgSSV/d
Px	251.6	kgSS/d
SSV/SS	0.88	verificação

2.1.5 Volume do reator

V	77.40	m ³
Profundidade	4	m
Área req.	19.35	m ²
C/L	2	
C	6.2	m
L	3.1	m
t, retenção hidráulica	7	h
U, utilização substrato	0.41	kgCBO ₅ /kgSSVTA.d
A/M	0.42	kgCBO ₅ /kgSSVTA.d

2.1.6 Remoção das lamas

Px	503.9	kgSS/d
SSTe	15.0	kgSS/d
SST para remover	488.9	kgSS/d
Remoção da linha de recirculação de lodo		
SSLR	22619.05	g/m ³

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

Qex 21.6 m³/d

2.1.7 Requisitos de oxigênio

a'	0.608	kgO ₂ /kgSSV
b'	0.083	kgO ₂ /kgSSV
a'.Sr	183.9	kgO ₂ /d
b'Xv.V	61.0	kgO ₂ /d
Assumindo	0.05	kgN-NH ₄ /kgSSV
Carga N, lama excedente	7.4	kgN-NH ₄ /d
Carga N-NH ₄ oxidada	653.6	kgN-NH ₄ /d
Coef. O ₂ nitri	4.57	kgO ₂ /kgN-NH ₄
4.57Q.NH ₄	2987.2	kgO ₂ /d
RO méd	3232.0	kgO ₂ /d
TTOcampo	3878.4	kgO ₂ /d
RO/CBO ₅	10.6	kgO ₂ /kgCBO ₅
TTOpadrão (caudal máx)	6362.6	kgO₂/d
TTOpadrão méd	6331.9	kgO₂/d

2.1.8 Reactor com nitrificação e pré-desnitrificação

θ _c , idade das lamas	5	d
θ _c , idade no aeróbio	3.8	d
V total	83.7	m³
Profundidade	4	m
Área req.	20.92	m²
C/L	2	
Comprimento	6.5	m
Largura	3.2	m
t, retenção hidráulica total	8.0	h
t, retenção hidráulica anóx	2.0	h
t aer	6.0	h

Seleccionado

θ_c, idade total	5.4	d
θ_c, idade no aeróbio	4.1	d

Verificação: idade das lamas mínima para a nitrificação

uNH ₄ ⁺	0.96
uOD	0.77
upH	0.83
uT	1

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM
ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA**

	uN	0.61	
	θ_c aeróbio min	1.6	d
 Pré-anóxica			
	V anóx	20.9	m³
	mSSV	198.7	kgSSV
	Rint	3.0	
	Rt	4.0	
	TDE	0.080	kgNO ₃ /kgSSV.d
	R lama NO ₃	130.7	kg/d
	Rint NO ₃	392.2	kg/d
	R NO ₃ total	522.9	kg/d
	NO ₃ passível de ser reduzida	794.9	kg/d
	NO ₃ efl	0.0	kg/d

4. Decantador Secundário

4.1 Carga Hidráulica Superficial

	Qmédio	10.4	m ³ /h
	Qmáx	12.5	m ³ /h
	Qr	10.4	m ³ /h
	SSTRB	7.98	kg/m ³
	Área requerida	11	m ²
	Diâmetro	3.8	m
 Taxas de aplicação superficial			
	TAH média	0.9167	m ³ /m ² .h
	TAH máx	1.1667	m ³ /m ² .h
	TAS média	14.63	kgSS/m ² .h
	TAS máx	16.09	kgSS/m ² .h
	H	3.5	m
	Declive	8	%
	Hcone	0.2	m
	V	40.3	m³
	t med, retenção hidráulica	1.9	h
	t min, retenção hidráulica	1.8	h
	Cvertedor	8.8	m
	Taxa Vertedor médio	0.59	m ³ /m.h
	Taxa Vertedor mínimo	0.71	m ³ /m.h

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR AO LIXIVIADO DE UM ATERRO DE RSU PRÉ-TRATADO POR LAGUNAGEM AERÓBIA

4.1 Carga de Sólidos Suspensos Totais

Área requerida	33	m ²
Diâmetro	6.5	m

Taxas de aplicação superficial

TA média	5	kg/m ² .h
TA máx	6	kg /m ² .h

H	3.5	m
Declive	8	%
Hcone	0.2	m
V	119.3	m³

t med, retenção hidráulica	5.7	h
t min, retenção hidráulica	3.4	h
