

# Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

## *Desenvolvimento de processos combinados de oxidação fotocatalítica (solar e biológica) para depuração de lixiviados de aterros sanitários*

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

MARIA AMÉLIA FERREIRA DA FONSECA



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**



Departamento de Engenharia Química

Orientadores na FEUP: Prof. Dr. Rui Boaventura

Dr. Vitor Vilar

Orientador na empresa: Eng.<sup>a</sup> Isabel Saraiva

JULHO 2010

---



## Agradecimentos

Fruto da actividade profissional, que venho a desenvolver na EFACEC Ambiente, surgiu esta tese de mestrado. Assim, e em primeira instância, agradeço à EFACEC, designadamente à minha responsável hierárquica, Eng.<sup>a</sup> Isabel Saraiva, por me ter “lançado” para este projecto de I&D.

A definição do rumo a seguir, a orientação prestada, o apoio técnico e a confiança que me transmitiu (e que continua a transmitir) permitiram-me ganhar coragem para enfrentar este desafio, e aqui não me refiro só à parte da tese de mestrado, mas sim a todo este projecto que, desde o início, envolveu várias etapas, afectando diferentes equipas com especialidades diversas. A união do trabalho, destas várias equipas, tornou assim possível o arranque e a evolução do projecto.

Um agradecimento especial ao Eng.<sup>o</sup> Albernaz que, desde cedo, me impressionou pela sua postura profissional, capacidade técnica e “bagagem” de saber prático que possui. Estabelecemos ambos uma empatia da qual resultaram momentos complexos de reflexão, mas também momentos de agradável convívio.

Uma palavra de agradecimento à minha colega do laboratório, a Mara, por todo o esforço dispendido na realização do controlo analítico e pela forma simpática e curiosa com que acolheu todo este trabalho adicional.

À Tânia, o meu reconhecimento pela receptividade com que acolheu este projecto, pela versatilidade e bom desempenho evidenciado na execução das tarefas, não esquecendo, o companheirismo demonstrado nos momentos mais desanimadores.

Por último, não posso deixar de referir, o Prof. Boaventura e o Dr. Vitor Vilar, pelo apoio científico concedido. As inúmeras questões, dúvidas e as “surpresas” que surgiram com o desenrolar do trabalho, tiveram nestes 2 investigadores da FEUP um suporte. Esta equipa, com os seus vastos conhecimentos científicos, constituiu - e constitui - uma base de assentamento para a resolução dos problemas que vão surgindo.

Todas estas pessoas e entidades, acima referidas, contribuíram de forma positiva para este projecto. A todas o meu Muito Obrigada!

---

## Resumo

Os lixiviados dos aterros sanitários constituem actualmente um dos grandes problemas ambientais, que carece de uma solução imediata e eficaz. A elevada carga orgânica, potencialmente tóxica, que o lixiviado apresenta, constitui a característica mais relevante na dificuldade de tratamento, para além de possuir um baixo nível de biodegradabilidade.

A construção de uma Unidade Experimental, a operar em condições reais num aterro sanitário para tratar 1m<sup>3</sup>/dia de lixiviado, através de um processo que combina a fotocatalise solar a montante do tratamento biológico, foi um dos objectivos deste trabalho. A operação e a optimização desta Unidade, aplicada ao tratamento dos lixiviados, constituíram os passos seguintes.

Após os testes de comissionamento e arranque da Unidade Experimental, tiveram início os ensaios. Para estes colocou-se 1m<sup>3</sup> de lixiviado, recolhido após a lagoa de arejamento e após decantação das lamas biológicas, e registou-se a evolução da degradação fotoquímica através da diminuição de COT e mantendo o peróxido de hidrogénio em excesso.

As condições operatórias iniciais foram as referentes ao ponto óptimo encontrado nos ensaios preparatórios realizados no piloto da FEUP. Porém, os resultados analíticos do efluente fototratado, nestas condições, ficaram aquém dos registados no piloto.

Tendo como finalidade otimizar o processo de fototratamento na Unidade Experimental prosseguiram-se os ensaios com o lixiviado. Para um lixiviado, com um COT de 1183 mg/L, tratado por foto-oxidação com reagente Fenton, acidificado com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, juntamente com FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O com uma concentração de 80 mg Fe<sup>2+</sup>/L, atingiu-se 55% de mineralização com um consumo de 103 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para estes ensaios de fototratamento os custos com reagentes foram 6€/m<sup>3</sup> de lixiviado.

A nível do tratamento biológico, por se tratar de um processo mais moroso e que requer tempo e estabilidade, para o desenvolvimento da biomassa responsável pela depuração, não foi possível, durante este período de estudo, avaliar a eficiência deste tratamento. Consequentemente, não foi possível inferir acerca da eficiência do processo combinado (fotocatálise e biológico) no tratamento dos lixiviados dos aterros sanitários. Não obstante, os ensaios na etapa de fototratamento têm conduzido a resultados satisfatórios e o reactor biológico tem evoluído positivamente pelo que se depreende que o trabalho futuro conduzirá a bons resultados do ponto de vista da qualidade do lixiviado final.

Palavras Chave: lixiviados; biodegradabilidade; fotocatalise; energia solar; foto-Fenton;

---

## Abstract

Sanitary landfill leachate treatment is currently seen as one of the biggest environmental problems, which needs a fast and efficient solution. High organic load, potentially toxic, that leachates have is the most relevant difficult in leachate treatment, besides the fact that these effluents have a low biodegradability level.

One of the aims of this thesis was the construction of an Experimental Unit, to operate *in situ* on a sanitary landfill to treat 1m<sup>3</sup>/day of leachate, through a process that combines solar photocatalysis before biological treatment. Operation and optimization of this Unit, applied to leachate treatment, were the following steps.

After commissioning tests and Experimental Unit start-up, tests were begun. For these 1m<sup>3</sup> of leachate was picked up coming from aerated lagoon and after biological sludge settling. Photochemical degradation was registered through TOC reduction and keeping hydrogen peroxide in excess.

Initially operating conditions were chosen according to optimal conditions found on preliminary studies that took place on FEUP's pilot last year. However, analytical results to phototreated leachate, on these conditions, were bellow pilot's results.

Aiming optimization of phototreatment process at Experimental Unit tests with leachate continued. To a leachate with an initial TOC of 1183mg/L, treated by photo-oxidation with Fenton's reagent, acidified with a mixture of sulphuric and chloride acids, conjointly with FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O at a concentration of 80 mg Fe<sup>2+</sup>/L, a mineralization of 55% was achieved with a 103 mM of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption. On these phototreatment tests reagent's cost by m<sup>3</sup> leachate were found to be 6€.

Biological treatment for being a late process, which requires time and stability to biomass development, during this period of study, it wasn't possible to evaluate treatment efficiency. Consequently, was not also possible to conclude about the efficiency of combined process (photocatalysis and biological) on sanitary landfill leachate treatment. However, tests done on phototreatment achieve interesting results and biological reactor presents a good evolution that's way future studies most probably will lead to satisfactory results on leachate final quality.

Keywords: leachate; biodegradability; photocatalysis; solar energy; photo-Fenton;

---



# Índice

Índice .....	i
Notação e Glossário .....	iii
1 Introdução .....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto .....	1
1.2 Contributos do Trabalho .....	4
1.3 Organização da Tese .....	5
2 Estado da Arte .....	7
2.1 Enquadramento actual do tratamento de lixiviados .....	7
2.2 Enquadramento actual dos processos avançados de oxidação .....	12
2.3 Estudos preparatórios realizados .....	13
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados .....	15
3.1 Unidade Experimental para tratamento de lixiviados .....	15
3.2 Descrição do processo de tratamento .....	18
3.3 Plano Analítico .....	18
3.4 Métodos de análise utilizados .....	20
3.5 Ensaio realizados .....	24
3.6 Resultados e discussão .....	27
4 Conclusões .....	32
5 Avaliação do trabalho realizado .....	33
5.1 Objectivos Realizados .....	33
5.2 Limitações e Trabalho Futuro .....	34
5.3 Apreciação final .....	35
Referências Bibliográficas .....	36
Anexo 1 Esboço da Unidade Experimental .....	38
Anexo 2 Funcionamento automático da Unidade Experimental .....	39
2.1 Descrição do modo de funcionamento automático .....	39

2.2	Sinópticos da consola de programação .....	42
Anexo 3	Registo de resultados.....	43

## Notação e Glossário

A	área	m <sup>2</sup>
I	intensidade de radiação	W/m <sup>2</sup>
m	massa	g
Q	quantidade de energia	kJ/L
V	volume	L
$K_2$	exemplo de variável com <i>subscript</i>	
$K^T$	exemplo de variável com <i>upperscript</i>	

### Lista de Siglas

CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de Oxigênio	mg O <sub>2</sub> /L
CI	Carbono Inorgânico	mg/L
COT	Carbono Orgânico Total	mg/L
CPC	Colector Parabólico Composto	
CQO	Carência Química de Oxigênio	mg O <sub>2</sub> /L
CT	Carbono Total	mg/L
EE	Estação Elevatória	
ETAL	Estação de Tratamento de Lixiviados	
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais	
IVL	Índice Volumétrico de Lamas	mL/g
PAO	Processo Avançados de Oxidação	
SBR	Sequencing Batch Reactor	
SST	Sólidos Suspensos Totais	mg/L
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L
TAR	Tanque de Adição de Reagentes	
TB	Tanque Biológico	
TT	Taxa de Tratamento	mg/L
UV	Ultra-Violeta	
VLE	Valor Limite de Emissão	mg/L

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A eliminação de compostos orgânicos persistentes (de difícil biodegradabilidade) constitui actualmente um dos problemas mais importantes no tratamento de efluentes. Estes advêm de diferentes origens: dos processos industriais, nomeadamente do sector têxtil, farmacêutico, vinícola, corticeiro, etc.; da exploração agrícola e do uso doméstico (contendo pesticidas, herbicidas, fertilizantes, detergentes); e também oriundos dos aterros sanitários (lixiviados). A procura de meios efectivos, a um custo atractivo, para remover estes compostos é de interesse geral, de forma a cumprir as normas de descarga e, fundamentalmente, reduzir o impacte ambiental e permitir a reutilização da água.

Todos os anos na União Europeia são produzidos cerca de 1,1 mil milhões de toneladas de resíduos, destes 250 milhões de toneladas correspondem a resíduos urbanos (IRAR, 2008). Quer a nível comunitário, quer a nível nacional, têm sido desenvolvidos inúmeros esforços, com o objectivo de fomentar a redução e a reutilização de resíduos, em promover a reciclagem e valorização em condições adequadas, e, só em última instância, o confinamento seguro. Apesar de ser a última opção na hierarquia da gestão, uma quantidade significativa dos resíduos urbanos continua a ter como destino final a deposição em aterro.

Em Portugal, durante o ano de 2007, foram produzidos cerca de 5 milhões de toneladas de resíduos urbanos, dos quais 65% tiveram como destino final a sua deposição em aterro (IRAR, 2008).

Os aterros são infra-estruturas projectadas de modo a proteger a saúde pública e o meio ambiente dos impactes negativos associados à deposição de resíduos. Contudo, apesar do desenvolvimento tecnológico, este tipo de eliminação de resíduos tem associados vários impactes ambientais, sendo de destacar a produção de lixiviados devido à possibilidade de poluição do solo, das águas subterrâneas e superficiais por parte destes efluentes.

Os lixiviados resultam da água contida nos resíduos, da decomposição físico-química e biológica dos resíduos, e principalmente da percolação da água da chuva através da massa de resíduos, acompanhada da extracção de materiais dissolvidos e/ou em suspensão (Qasin e Chiang, 1994). Alguns autores (Levy e Cabeças, 2006) associam um aterro sanitário a “um reactor bioquímico em que os *inputs* são os resíduos, as águas pluviais e a energia, e os *outputs* o biogás e os lixiviados, resultantes da degradação da massa de resíduos e da precipitação”.

Os lixiviados podem conter concentrações elevadas de matéria orgânica biodegradável e não biodegradável (como substâncias húmicas e fúlvicas), e também azoto amoniacal e orgânico, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos, e possuem toxicidade aguda e crónica (Levy e Santana, 2004). Alguns autores (Oman e Junestedt, 2008) detectaram a presença de mais de 90 compostos orgânicos e organo-metálicos e 50 elementos inorgânicos. Os compostos detectados incluem halogenados alifáticos, benzeno e benzenos alquilados, fenol e fenóis alquilados, ésteres ftalatos, benzenos clorados, dioxinas, furanos, bifenilos policlorados (PCB), pesticidas, compostos policíclicos aromáticos e metais tóxicos. Analogamente foram realizadas várias análises químicas, biológicas e toxicológicas a 10 amostras de lixiviados de aterros sanitários da Dinamarca tendo-se detectado a presença de 55 compostos orgânicos xenobióticos e 18 tipos de pesticidas. Os biotestes com bactérias e algas revelaram que os compostos orgânicos não-voláteis eram tóxicos, provocando 50% de inibição nos organismos testados (Baun *et al.*, 2004).

A tabela abaixo apresenta valores típicos da composição de lixiviados de aterros sanitários.

Tabela 1.1.1- Valores da composição de lixiviados aterros sanitários (Levy e Cabeças, 2006)

Parâmetros	Intervalo de valores	Valores típicos
pH	5,3 - 8,5	6
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	500-5000	2000
CQO (mg O <sub>2</sub> /l)	2000-45000	10000
COT (mg C/l)	1300-20000	6000
SST (mg/l)	200-1000	500
Azoto orgânico (mg N/l)	10-600	200
Azoto amoniacal (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	300-3000	1500
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	5-40	25
Fósforo total (mg P/l)	1-70	30
Ortofósforos (mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /l)	1-50	20
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	1000-10000	3000
Dureza total (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	300-10000	3500
Cálcio (mg Ca <sup>2+</sup> /l)	200-3000	1000
Magnésio (mg Mg <sup>2+</sup> /l)	50-1500	250
Potássio (mg K <sup>+</sup> /l)	200-2000	300
Sódio (mg Na <sup>+</sup> /l)	200-2000	500
Cloretos (mg Cl <sup>-</sup> /l)	100-3000	500
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l)	100-1500	300
Ferro total (mg Fe/l)	50-600	60

A deposição de resíduos em aterro conduz forçosamente à produção de lixiviados. Pelas características enunciadas anteriormente, é visível que estes efluentes necessitam de tratamento adequado antes de serem descarregados no meio hídrico.

Devido à grande variabilidade na quantidade e qualidade do lixiviado produzido, influenciado por factores como a composição da massa de resíduos depositados, a precipitação, a idade do aterro e o tipo de gestão e operação do aterro é complicado definir uma linha de tratamento que seja eficiente em todas as situações (Levy e Santana, 2004). Com efeito, o tratamento destes efluentes constitui um dos problemas actuais de difícil resolução.

Os sistemas de tratamento de lixiviados são semelhantes aos métodos de tratamento tradicionais utilizados para as águas residuais urbanas, incluindo processos biológicos, físicos e químicos.

A falta de alternativas na remoção dos diversos contaminantes orgânicos recalcitrantes tem levado à utilização da osmose inversa como única opção possível de tratamento final dos lixiviados. Contudo, a osmose inversa apresenta graves problemas, nomeadamente: o custo elevado do equipamento; elevados consumos energéticos; a rápida colmatação das membranas (para o qual são necessários pré-tratamentos químicos que reduzem o seu tempo de vida útil); produção de elevados volumes de lixiviado concentrado, o qual é devolvido normalmente ao aterro, obtendo-se assim um lixiviado cada vez mais concentrado em constituintes não biodegradáveis, tornando o seu tratamento cada vez mais difícil; e a produção de elevadas quantidades de lamas, oriundas da lavagem das membranas, que ao serem devolvidas ao aterro, geram uma situação ambientalmente insustentável a longo prazo.

Detectada esta lacuna ao nível dos sistemas de tratamento de lixiviados disponíveis actualmente no mercado, e tendo presente a actual situação nacional das Estações de Tratamento de Lixiviados (ETAL), em que cerca de 80% das instalações em funcionamento não cumpre com a qualidade prevista, surge este projecto, patrocinado pela empresa EFACEC Ambiente, o qual visa o desenvolvimento de uma tecnologia com menor impacte ambiental, eficiente, segura e, que se prevê, com uma boa relação custo/eficiência.

Esta tecnologia, baseada na fotocatalise solar, combinada com uma etapa sequencial de tratamento biológico, tem como objectivo a eliminação de substâncias perigosas (por processo de oxidação avançada) e uma melhoria substancial na qualidade do efluente final das ETAL, que permita o cumprimento das exigências legais.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Este projecto visa a construção, operação e a monitorização de uma Unidade Experimental, para a realização de ensaios de tratamento de lixiviados de aterros sanitários, operada em condições reais.

Tendo em consideração os resultados dos trabalhos de investigação já realizados neste âmbito (Moreira, 2009; Capelo, 2009; Santos, 2010) definiram-se como objectivos principais para este projecto os seguintes:

- construção da Unidade Experimental para tratamento de lixiviados;
- instalação e arranque da Unidade Experimental no aterro;
- operação, monitorização e optimização da Unidade Experimental em condições reais de operação:
  - caracterização, em termos físico-químicos, do lixiviado proveniente da lagoa de arejamento e que alimenta a Unidade Experimental (estudando o efeito da sazonalidade, cargas afluentes, pluviosidade, etc.);
  - avaliação da eficiência da reacção foto-Fenton, tendo como ponto de partida as condições óptimas obtidas à escala piloto (inferir sobre eventuais problemas decorrentes da passagem da escala laboratorial para a escala pré-industrial);
  - avaliação da eficiência do tratamento biológico, a decorrer num SBR com lamas activadas a operar em condições anóxicas e aeróbias;

Outra finalidade deste projecto é que permitirá reforçar os conhecimentos tecnológicos e a capacidade de investigação, numa área onde existe uma falta de soluções eficazes. Essa área é respeitante à remoção de compostos recalcitrantes em efluentes, neste caso particular, em efluentes de aterros sanitários. De referir que os compostos recalcitrantes, ao não serem eliminados, vão-se acumulando no ambiente e constituem, por conseguinte, um problema de gravidade crescente. Uma tecnologia que resolva esta questão terá, sem dúvida, uma posição de destaque no mercado das águas.

É ponto assente que, à excepção da osmose inversa, as tecnologias actuais não permitem obter um efluente final que cumpra os requisitos legais. Contudo, a osmose inversa, face aos elevados custos de investimento e de operação, associados à falta de soluções viáveis para o concentrado, é uma solução pouco atractiva e daí que venha a ser progressivamente abandonada. Ora, uma das mais-valias deste projecto é assegurar o

cumprimento dos valores paramétricos, previstos na legislação, para a descarga do efluente final das estações de tratamento de lixiviados.

Este projecto contribuirá substancialmente para incrementar o estado da arte, quer ao nível do tratamento de lixiviados, quer ao nível da tecnologia da fotocatalise.

Para finalizar, a excelência do projecto é desenvolver uma tecnologia própria para lixiviados e águas residuais industriais, com menor impacto ambiental, com utilizadores no mercado nacional e que é facilmente exportável para outros mercados.

### 1.3 Organização da Tese

Esta tese encontra-se dividida em 5 capítulos. Em seguida apresenta-se uma descrição sumária do conteúdo de cada um deles.

#### 1- Introdução

Este capítulo aborda a problemática dos lixiviados. Apresenta a sua caracterização e anuncia as motivações que levaram ao desenvolvimento desta investigação, bem como a sua contribuição enquadrada no panorama actual da temática. São expostos os objectivos que se pretendem alcançar e, por fim, apresenta-se a estrutura do relatório.

#### 2- Estado da arte

O presente capítulo mostra o estado actual da arte. Apresenta os processos de tratamento de lixiviados, dito convencionais, e descreve os sistemas de tratamentos de lixiviados implantados em Portugal.

Ainda neste capítulo, abordam-se os fundamentos teóricos dos processos de oxidação avançada, nomeadamente os aspectos significativos do processo Foto-Fenton.

Por fim, é apresentado um breve resumo dos estudos preparatórios com lixiviados realizados na FEUP.

#### 3- Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Neste capítulo é descrito o trabalho realizado e os resultados obtidos. Descreve-se a Unidade Experimental construída para os ensaios com lixiviado e descrevem-se os ensaios realizados.

Enumeram-se as metodologias analíticas seguidas na caracterização físico-química das amostras recolhidas durante o processo de tratamento.

Por último, este capítulo é reservado para a apresentação e discussão dos resultados dos diversos ensaios realizados, relativos ao tratamento do lixiviado pelo processo combinado foto-Fenton e biológico.

#### 4- Conclusões

Neste capítulo apresentam-se as conclusões do estudo.

#### 5 - Avaliação do trabalho realizado

Atendendo aos objectivos do trabalho, apresentados na Introdução, avalia-se o seu grau de consecução. Neste capítulo apresentam-se também as limitações encontradas e indicam-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Estado da Arte

### 2.1 Enquadramento actual do tratamento de lixiviados

A Tabela 2.1.1 resume os diversos processos biológicos, físicos e químicos utilizados no tratamento de lixiviados, o seu âmbito de aplicação e algumas vantagens e desvantagens da sua aplicação.

Tabela 2.1.1- Processos de tratamento biológicos, químicos e físicos utilizados no tratamento de lixiviados [adaptado de Tchobanoglous et al. (1993); Tchobanoglous e Burton (1991)]

Processo de tratamento	Aplicação	Observações
<b>Processos Biológicos</b>		
Lamas activadas	Remoção de matéria orgânica	Necessidade de decantação secundária, possível necessidade de anti-espumas
SBR - Reactor Descontínuo Sequencial	Remoção de matéria orgânica	Semelhante às lamas activadas mas sem necessidade de decantação secundária; aplicável a caudais relativamente baixos
Lagoas arejadas	Remoção de matéria orgânica	Necessidade de grandes áreas
Biodiscos e leitos percoladores	Remoção de matéria orgânica	Frequentemente utilizado em efluentes industriais semelhantes a lixiviados mas não testado nos actuais lixiviados de aterros
Digestão anaeróbia	Remoção de matéria orgânica	Consumo energético e produção de lamas inferior aos sistemas aeróbios; processo mais lento que o aeróbio
Nitrificação/desnitrificação	Remoção de azoto	A nitrificação/desnitrificação pode ser acompanhado pela remoção de carbono
<b>Processos Químicos</b>		
Precipitação química	Remoção de metais e aniões	Produção de lamas que necessitam de ser depositadas como resíduo perigoso
Oxidação química	Remoção de matéria orgânica e descontaminação de algumas espécies inorgânicas	Funciona melhor em fluxos de resíduos diluídos; o uso de cloro pode originar a formação de hidrocarbonetos clorados
Neutralização	Controlo de pH	Aplicabilidade limitada para lixiviados
<b>Processos Físicos</b>		
Sedimentação/flotação	Remoção da matéria em suspensão	De aplicabilidade reduzida quando utilizado como processo único; pode ser utilizado em combinação com outros processos de tratamento
Filtração	Remoção da matéria em suspensão	Útil apenas como tratamento de afinação
<i>Air stripping</i>	Remoção de amónia ou compostos orgânicos voláteis	Possível necessidade de tratamento dos efluentes gasosos
Permuta iónica	Remoção de compostos inorgânicos dissolvidos	Útil apenas como tratamento de afinação
Ultrafiltração	Remoção de bactérias e compostos orgânicos de alto peso molecular	Membranas sujeitas a colmatação; de fraca aplicabilidade em lixiviados
Osrose inversa	Remoção de matéria orgânica e inorgânica suspensa e dissolvida	Processo dispendioso; requer um pré-tratamento extenso; problema com o destino dos concentrados
Evaporação	Onde a descarga de lixiviado não é possível; concentração do lixiviado	Produz uma lama que pode ser considerada como resíduo perigoso; processo muito caro com a excepção da aplicação em zonas áridas

Nas ETAL nacionais, os principais sistemas de tratamento utilizados são:

- o tratamento biológico por lamas activadas seguido de tratamento físico-químico (em 25% dos casos)

- o tratamento biológico por lamas activadas, ou lagoas de arejamento, seguido de membranas de osmose inversa (em 32% de casos).

Os tratamentos mais básicos são constituídos por lagoas de arejamento ou estabilização e representam 15% das ETAL. Existem ainda dois casos (6%) em que o tratamento de afinação, que segue o tratamento biológico, é composto por leitos de macrófitas. A Tabela 2.1.2 apresenta os sistemas de tratamento das ETAL nacionais em 2006 e o respectivo destino final dos efluentes.

Tabela 2.1.2- Estações de tratamento de lixiviados, em 2006, nos aterros de Portugal Continental e destino final dos efluentes tratados (IRAR, 2008)

Sistema de tratamento	ETAL		Destino final
Lagoa de arejamento + osmose inversa	ALGAR	BARLAVENTO SOTAVENTO	Linha de água
		REBAT	
		RESIDOURO	
		RESIOESTE	
Lagoas anaeróbias + osmose inversa		GESAMB	Linha de água
Lamas activadas + osmose inversa		AdZC	Linha de água
		ECOBEIRÃO	
		LIPOR	
		RAIA - PINHAL	
Tratamento Físico-químico + Evaporação + Condensação + Lamas activadas		RESÍDUOS DO NORDESTE	Linha de água
Lagoas de estabilização + lagoas de arejamento + leitos de macrófitas		AMCAL	Linha de água
Lagoa de arejamento		AMBILITAL	Descarga nula / inoperacional
	AMBISOUSA	PENAFIEL	ETAR
	VALNOR	ABRANTES	ETAR / inoperacional
Lagoas de estabilização	AMARSUL	PALMELA	ETAR
Lagoa de arejamento + Tratamento Físico-Químico		VALE DO DOURO NORTE	Linha de água / inoperacional
Lagoas de arejamento + Leitos de macrófitas		VALORLIS	ETAR
Lamas activadas		AMTRES	ETAR
Lamas activadas + Tratamento Físico-Químico	VALNOR	AVIS	ETAR
	AMBISOUSA	LUSTOSA	
	ERSUC	COIMBRA	
		AVEIRO	
		RESAT	
		SULDOURO	
		VALORMINHO	
	VALORSUL		
Tratamento Físico-Químico + Lamas activadas		RESIURB	Linha de água / inoperacional
		RESULIMA	ETAR
Tratamento Físico-Químico + Filtro EPI (*) + Lamas activadas		BRAVAL	ETAR

Sistema de tratamento	ETAL	Destino final
Filtro EPI + Lamas activadas + Tratamento Físico-Químico	RESIALENTEJO	ETAR
Lagoa de arejamento + Filtro EPI + Tratamento Físico-Químico	RESITEJO	Linha de água / inoperacional
Descarga directa em ETAR (sem qualquer tratamento)	AMAVE	SANTO TIRSO
		GONÇA
	AMARSUL	SEIXAL
	ERSUC	FIGUEIRA DA FOZ

(\*) Filtro EPI: filtro de areia com ventilação forçada

De acordo com o referido pelas entidades gestoras de resíduos urbanos, dos 42 aterros existentes, em 19% dos casos os lixiviados produzidos são descarregados directamente no colector municipal para tratamento integral na ETAR. De referir que esta solução não resolve o problema dos compostos recalcitrantes e, de acordo com a experiência detida pela EFACEC Ambiente na gestão de ETAR urbanas, a presença de lixiviados pode ter um impacto no funcionamento da instalação e condicionar mesmo algumas etapas de tratamento (ex: desinfecção por UV).



Figura 2.1.1- Aspecto do efluente tratado em ETAR urbana: Caso 1- ETAR a receber 1% de lixiviado de um aterro 1. a - saída da ETAR 1. b - impacto no meio receptor. Caso 2 - ETAR que não recebe lixiviado.

Nos restantes casos, os lixiviados são encaminhados para a ETAL do aterro, quer para pré-tratamento seguido de tratamento final em ETAR municipal, situação que se verifica em 47% dos casos, quer para tratamento completo em ETAL e descarga em meio hídrico.

Um estudo realizado, em 2004 (Levy e Santana, 2004) teve como um dos principais objectivos a caracterização do funcionamento das ETAL para avaliação das tecnologias e das eficiências de tratamento. As eficiências de tratamento dos sistemas implantados em

Portugal, avaliados com base nas amostras recolhidas nas ETAL, apresentam-se na Tabela 2.1.3.

Tabela 2.1.3- Eficiências dos processos de tratamento das ETAL (Levy e Santana, 2004)

Parâmetros - Intervalos de eficiência de remoção						
Processos	CQO	CBO5	SST	SSV	Azoto total	Nitratos
Osmose Inversa	99%	99%	99%	99%	71% - 98%	91% - 97%
Filtros cartucho e Ultrafiltração	75% - 98%	-	99%	-	-	-
Filtros de areia e Filtros de cartucho	3% - 17%	-	27% - 34%	-	-	-
Lagoas de regularização a montante da ETAL	36% - 71%	50% - 68%	55%	46%	4% - 73%	-
Tratamento Físico-Químico a Montante do Tratamento Biológico	13% - 21%	11%	55% - 59%	62% - 63%	-	-
Tratamento Físico-Químico a Jusante do Tratamento Biológico	35% - 90%	34% - 75%	35% - 92%	61% - 88%	38%	-
Lagoa de Arejamento e Decantador Biológico	11% - 66%	50% - 64%	-	-	-	-
Nitrificação/Desnitrificação e Decantador Biológico	58% - 78%	75% - 94%	86%	82%	45% - 94%	-
Nitrificação/Desnitrificação e Filtros cartucho e Ultrafiltração	37%	17%	76% - 97%	98%	57%	-
Filtro EPI	47% - 66%	-	55% - 73%	-	-	-
Lagoas de macrófitas	7% - 12%	25% - 43%	13% - 53%	2% - 44%	67%	-

Os resultados deste estudo mostram que, à excepção das ETAL que possuem osmose inversa e ultrafiltração, todas as restantes apresentam eficiências de remoção reduzidas. Salienta-se o facto das eficiências de remoção da CBO<sub>5</sub> e CQO serem inferiores às previstas no projecto, o que não permite o cumprimento dos valores limite de emissão (VLE) das normas de descarga impostas. Este facto deve-se à fraca biodegradabilidade deste tipo de efluentes, pelo que o recurso a processos bioquímicos não é suficiente para a remoção de uma parcela da CQO (CQO refractária).

Por último, é de salientar que, segundo os dados fornecidos pelas entidades gestoras dos aterros, foram enviados para as ETAL, em 2006, cerca de mil milhões de m<sup>3</sup> de lixiviados (IRAR, 2008). Ora face à problemática actual da gestão dos lixiviados, que se prende largamente com a falta de eficiência dos sistemas em operação, e perante uma sociedade em que as questões ambientais são cada vez mais prementes, torna-se imprescindível a optimização destes sistemas de forma a evitar a degradação dos cursos de água e do solo.

## 2.2 Enquadramento actual dos processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação (PAOs) têm sido considerados como métodos promissores para a degradação de poluentes recalcitrantes presentes em efluentes industriais, operando geralmente à pressão e temperatura ambiente. A eficiência destes sistemas é baseada na produção de espécies oxidantes fortes, como, por exemplo, radicais hidroxilo (potencial de oxidação + 2.8 V), capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, conduzindo à formação de intermediários mais biodegradáveis ou mesmo à sua total mineralização a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos inorgânicos (Malato *et al*, 2002). Esta metodologia tem a vantagem de poder ser aplicada a uma grande variedade de matrizes naturais e de a descontaminação ocorrer por degradação dos poluentes e não por simples transferência de fase, como acontece frequentemente noutros processos. A versatilidade dos PAOs é também fortalecida pelo facto de existirem diferentes formas de produzir radicais hidroxilo, como por exemplo:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , os quais podem envolver radiação com luz UV-Visível (Herrmann, 1999).

O maior problema dos PAOs é o seu elevado custo associado aos reagentes (ex:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ao consumo de energia (produção de radiação UV). O consumo de reagentes pode ser diminuído através do uso de catalisadores, relativamente ao consumo de energia, este aspecto é facilmente ultrapassado recorrendo à radiação solar, assim, estas metodologias tornam-se ainda mais atractivas quando activadas por luz solar, uma fonte de energia renovável, não poluente e sem custos. A energia solar é um importante recurso em Portugal e o seu uso em PAOs é provavelmente uma das melhores formas de tratamento para algumas águas residuais.

A utilização de processos de fotocatalise solar no tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes, em determinados tipos de efluentes industriais, já se encontra amplamente testada e são reconhecidos os seus benefícios a nível internacional (nomeadamente nos pesticidas - empresa ALBAIDA, situada em Almería, Espanha; nas farmacêuticas - empresa DSM-DERETIL, situada em Villaricos, Almería, Espanha, entre outras). Quanto à utilização desta tecnologia no tratamento de lixiviados não são conhecidos testes à escala real, a literatura apenas refere os ensaios com lixiviado à escala piloto.

O progresso mais importante na fotocatalise solar, nos últimos anos, está relacionado com a sua combinação com processos de oxidação biológica. A praticabilidade de uma combinação de processos fotocatalítico-biológico deve ser sempre considerada, porque pode significar uma redução de custo significativa devido à necessidade de uma menor área de colectores solares. Assim, a avaliação futura da aplicabilidade dos PAOs deve,

consequentemente, ser feita nesta perspectiva, em vez de tentar mineralizar completamente os contaminantes usando os radicais hidroxilo, o que acarreta sempre um custo mais elevado. Tal combinação reduz o tempo do tratamento e otimiza o custo total, visto que o sistema de destoxificação solar pode ser significativamente reduzido (Malato *et al*, 2003).

### 2.3 Estudos preparatórios realizados

Estudos preparatórios realizados pela EFACEC, em 2009, com a colaboração da FEUP, demonstraram que o processo foto-Fenton com radiação solar, aplicado em amostras de lixiviados de aterros sanitários, permite aumentar substancialmente a biodegradabilidade destes, fundamentando assim o interesse em aprofundar e desenvolver estudos no âmbito destes processos de tratamento.



Figura 2.3.1- Instalação piloto FEUP onde se realizaram os estudos preparatórios

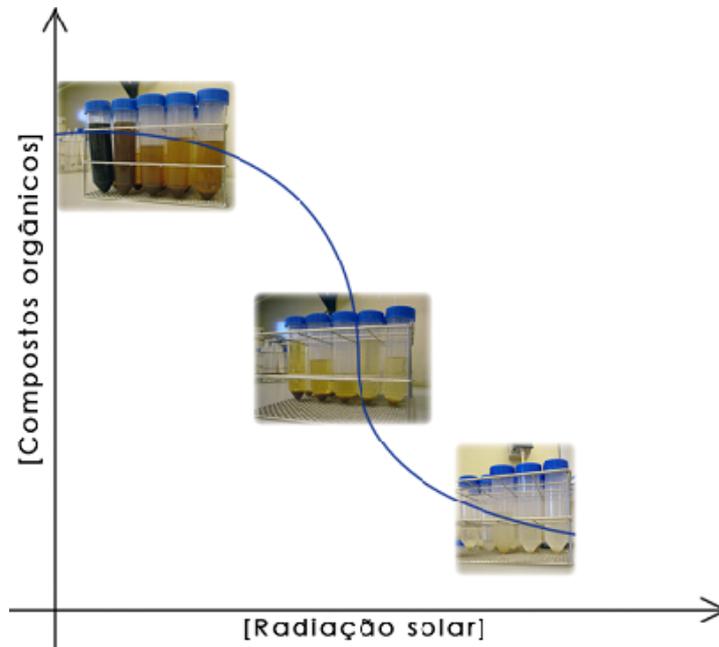


Figura 2.3.2 - Evolução da cor do lixiviado ao longo do processo de foto-tratamento utilizando a reacção foto-Fenton com radiação solar, nos ensaios preparatórios

Com este projecto pretende-se desenvolver e otimizar uma tecnologia para tratamento de lixiviados, tendo por base os processos anteriores e os estudos já efectuados.

## 3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Como já referido no capítulo 2, os ensaios realizados no piloto da FEUP conduziram a resultados interessantes, os quais careciam ser aferidos em cenário real. Assim, de forma a ser possível concretizar este objectivo construiu-se uma unidade experimental para tratamento de  $1\text{m}^3/\text{dia}$  de lixiviado. Esta mesma unidade foi colocada em funcionamento num aterro sanitário da região do Grande Porto.

Em seguida descreve-se a Unidade Experimental construída, a definição do plano de trabalho, os ensaios realizados, os resultados obtidos e respectivos comentários.

### 3.1 Unidade Experimental para tratamento de lixiviados

A concepção da Unidade Experimental para tratamento de lixiviados teve início em Novembro de 2009 e teve em consideração os elementos recolhidos no piloto da FEUP. Esta Unidade é constituída pelos seguintes componentes:

- $40\text{m}^2$  de colectores solares parabólicos compostos:
  - tubos cilíndricos de vidro borossilicato distribuídos paralelamente;
  - reflectores de alumínio parabólicos;
- tanque tronco-cónico com  $2,5\text{ m}^3$  de capacidade para adição de reagentes, apetrechado com agitador vertical;
- tanque cilíndrico para tratamento biológico com  $3,5\text{ m}^3$  de capacidade, equipado com agitador vertical e difusores de ar;
- bomba doseadora de ácido;
- bomba doseadora de base;
- bomba doseadora de peróxido de hidrogénio;
- bomba doseadora de metanol;
- sensor e controlador de pH;
- medidor de oxigénio dissolvido e respectivo sistema de controlo;
- medidor de peróxido de hidrogénio residual e controlador;
- bomba centrífuga de alimentação da Unidade Experimental com lixiviado;

- bomba centrífuga de recirculação da mistura (lixiviado+reagentes) de forma a obter um regime turbulento ( $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ );
- compressor;
- radiómetro UV;
- electroválvulas de 1'' com actuador pneumático e equipadas com fins de curso;
- tubagens e válvulas em polipropileno 1'';
- quadro eléctrico;
- sistema de aquisição de dados (pH, oxigénio dissolvido, concentração de peróxido, radiação UV)

Após um esboço inicial da Unidade (Anexo I), seguiu-se um processo de consulta aos fornecedores para selecção e aquisição dos equipamentos e acessórios acima citados.

À medida que os equipamentos iam sendo recepcionados, a Unidade Experimental ia sendo construída no aterro, no espaço cedido pela entidade gestora do aterro (Fig.3.1.1-2.a). Além da disponibilidade de terreno, para a escolha do local de implantação da Unidade, tiveram-se em atenção factores como: a exposição solar do local, o desnível do terreno de forma a facilitar o esvaziamento dos colectores, a proximidade com o ponto de alimentação de lixiviado e a EE a jusante para descarga do efluente final. Inicialmente, começou-se por construir no terreno os maciços de fixação dos colectores solares (Fig.3.1.1-2.b), sendo estes colocados de seguida (Fig. 3.1.1-2.c). Sucedeu-se a plataforma de suporte dos tanques (Fig. 3.1.1-2.d), onde estes foram de seguida colocados (Fig. 3.1.1-2.e) e, por último, estabeleceram-se todas as uniões entre as tubagens dos vários órgãos.

Observando a Unidade Experimental distinguem-se duas áreas: a área dos colectores solares e a área dos tanques de reacção (Figura 3.1.2). A primeira é constituída pelos colectores e acessórios (válvulas, purgadores, etc.) e destina-se à etapa de fototratamento, enquanto a segunda tem como elementos principais o reactor biológico -TB-, o tanque de adição de reagentes -TAR- (este participa também no fototratamento) e as respectivas bombas doseadoras.



Figura 3.1.1- Fases da construção da Unidade Experimental: 2.a - Local antes dos trabalhos; 2.b - Construção dos maciços; 2.c - Colectores solares; 2.d - Plataforma de apoio dos tanques; 2.e - Tanques



Figura 3.1.2- Unidade Experimental para tratamento do lixiviado

Esta estrutura encontra-se equipada com um quadro eléctrico de alimentação e comando, onde está inserida uma consola táctil cujo ecrã permite visualizar todos os equipamentos que constituem a Unidade Experimental, ver o seu estado de funcionamento (parado/serviço) e actuar sobre eles. A Unidade pode operar em modo manual e está

preparada para operar em modo automático, embora esta opção só fique activa em inícios de Agosto, aquando da instalação do software no autómato. No Anexo II descreve-se o funcionamento em modo automático e apresentam-se alguns sinópticos da consola.

## 3.2 Descrição do processo de tratamento

Após a entrada de um determinado volume de lixiviado, proveniente da lagoa de arejamento, no TAR, ocorre a acidificação do lixiviado até pH 2,8, seguida da adição de peróxido de hidrogénio e do catalisador de ferro. Após a adição e mistura dos reagentes, o lixiviado é enviado para os colectores solares e aí permanece a recircular até terminar o fototratamento. Durante esta etapa é adicionado peróxido de modo a manter-se a concentração entre os 250-500ppm de  $H_2O_2$ , uma vez que este reagente vai sendo consumido na reacção foto-Fenton.

Finalizada esta etapa, o lixiviado foto-tratado, após neutralização e sedimentação das lamas de ferro, é enviado para o reactor biológico.

Quanto ao tratamento biológico, trata-se de um SBR (Sequencing Batch Reactor) com um processo de tratamento por lamas activadas, a funcionar de forma descontínua, com ciclos alternados de nitrificação/desnitrificação para remoção do azoto.

Terminado o tempo de permanência, no reactor biológico, o lixiviado é descarregado e conduzido para uma Estação Elevatória (EE) e daí encaminhado para uma das lagoas. É objectivo deste trabalho é avaliar os parâmetros de qualidade do efluente descarregado de forma a agir no processo de tratamento combinado (quer ao nível da fotocatalise, do biológico, ou de ambos) com vista a melhorar a qualidade do efluente final, de forma a cumprir com os valores paramétricos previstos na legislação. Caso os parâmetros de qualidade, deste efluente final, se situem abaixo dos VLE é permitido descarregá-lo numa linha de água.

## 3.3 Plano Analítico

Para avaliar a eficiência do processo de tratamento definiu-se um plano de controlo analítico que visa a recolha de amostras de lixiviado, ao longo das várias etapas do processo, e a determinação de diferentes parâmetros analíticos para cada ponto de amostragem.

As Tabela 3.3.1 e Tabela 3.3.2 apresentam o plano analítico para as etapas de fototratamento e tratamento biológico, respectivamente.

Tabela 3.3.1- Plano de controlo analítico para a etapa de fototratamento

Parâmetros	Pontos de Amostragem				
	Lixiviado à saída da lagoa de arejamento (entrada Unidade Experimental)	Lixiviado após acidificação	Lixiviado após consumo de 35mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Lixiviado após consumo de 65mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Lixiviado à saída do fototratamento
pH	1x/ensaio	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>
Temperatura (°C)	1x/ensaio		1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>
CQO (mg O <sub>2</sub> /l)	1x/semana				1x/ensaio
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)	1x/semana				
COD (mg C/l)	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio
SST (mg/l)	1x/semana				
Azoto total (mg N/l)	1x/semana				1x/ensaio
Azoto amoniacal (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	1x/semana				1x/ensaio
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	1x/semana				1x/ensaio
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l)	1x/semana				1x/ensaio
Fósforo total (mg P/l)	1x/semana				1x/ensaio
Cloretos (mg Cl/l)	1x/semana				1x/ensaio
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l)	1x/semana				1x/ensaio
Ferro dissolvido (mg Fe <sup>2+</sup> /l)		1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>
Ferro total (mg Fe/l)					
Peróxido de Hidrogénio (mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /l)			1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>	1x/ensaio <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Análises realizadas no aterro

Tabela 3.3.2- Plano de controlo analítico para o tratamento biológico

Parâmetros	Pontos de Amostragem		
	Licor misto (fase aeróbia)	Licor misto (fase anóxica)	Lixiviado após fase de decantação (efluente final)
pH	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/ensaio
Temperatura (°C)	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/ensaio
Oxigénio dissolvido (mg O <sub>2</sub> /l)	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/dia <sup>a)</sup>	
Potencial redox (mV)	1x/dia <sup>a)</sup>	1x/dia <sup>a)</sup>	
Condutividade (µS/cm)			1x/ensaio
Sólidos sedimentáveis 30 min (ml/l)	1x/dia <sup>a)</sup>		
SST (mg/l)	1x/semana		1x/ensaio
SSV (mg/l)	1x/semana		
CQO (mg O <sub>2</sub> /l)	1x/ensaio		1x/ensaio
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /l)			1x/ensaio
COD (mg C/l)	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio

Parâmetros	Pontos de Amostragem		
	Licor misto (fase aeróbia)	Licor misto (fase anóxica)	Lixiviado após fase de decantação (efluente final)
Azoto total (mg N/l)	1x/ensaio		1x/ensaio
Azoto amoniacal (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l)	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l)	1x/ensaio	1x/ensaio	1x/ensaio
Fósforo total (mg P/l)	1x/semana		1x/ensaio
Sulfatos (mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l)			1x/ensaio
Ferro total (mg Fe/l)			1x/ensaio

<sup>a)</sup> Análises realizadas no aterro

### 3.4 Métodos de análise utilizados

A determinação dos diversos parâmetros físico-químicos realizou-se de acordo com os métodos analíticos que se descrevem, em seguida, de forma sucinta.

- pH e Temperatura

Estes dois parâmetros foram avaliados utilizando um medidor de pH portátil da WTW, modelo pH330.

- Oxigénio dissolvido

A determinação do oxigénio dissolvido realizou-se com um medidor da HACH, modelo HQD30.

- Condutividade e potencial redox

Para a determinação destes dois parâmetros recorreu-se a um medidor multiparamétrico da HACH, modelo ORPSension1.

- Ferro

A concentração de ferro dissolvido foi determinada através do método colorimétrico com 1,10-fenantrolina, de acordo com a norma ISO 6332. Este método baseia-se na complexação do ião Fe<sup>2+</sup> com este composto, originando um complexo colorido que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma

redução do íon  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  através da adição de ácido ascórbico. No caso de se analisarem amostras com cor é realizada uma leitura prévia da absorvância da amostra num “branco” a 510 nm, ou seja, sem a adição de 1,10-fenantrolina. O espectrofotómetro utilizado para esta determinação foi o espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, Heλios α). Para a determinação deste parâmetro, as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2 μm.

- **Peróxido de hidrogénio**

A determinação da concentração de peróxido de hidrogénio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método do metavanadato de amónio (Nogueira *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um catião de cor vermelho-alaranjada quando o peróxido de hidrogénio reage com o metavanadato. O conteúdo em  $\text{H}_2\text{O}_2$  é assim quantificado com base na absorvância detectada por espectrofotometria a 450 nm (espectrofotómetro UV/Vis Unicam, Heλios α). Para a determinação deste parâmetro, as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2 μm.

- **Carência Química de Oxigénio (CQO)**

A CQO foi determinada pelo método colorimétrico com refluxo fechado, do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, SMEWW5220D (APHA, 2005), o qual se baseia na quantificação de crómio que é reduzido pelos compostos orgânicos e inorgânicos oxidáveis, presentes na amostra, após uma digestão a 150 °C durante 2 horas.

- **Carência Bioquímica de Oxigénio ( $\text{CBO}_5$ )**

A determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias ( $\text{CBO}_5$ ) que quantifica o consumo de oxigénio dissolvido pelos microrganismos para oxidar a matéria orgânica biodegradável foi determinada com o sistema OXITOP - medição do diferencial de pressão provocado pelo consumo de oxigénio, através de sensores electrónicos de pressão, SMEWW5210 B (APHA, 2005).

- **Carbono Orgânico Dissolvido (COD)**

O COD é determinado através de uma oxidação catalítica a 680°C que ocorre no analisador TC-TOC (Shimadzu, model TOC-VCSN) nas amostras previamente filtradas em filtros de nylon 0,2 μm.

- **Metais (Cd, Pb, Cu, Cr, Fe e Zn)**

Incluem-se neste método as determinações da concentração de cádmio total, chumbo total, cobre total, crómio total, zinco total e ferro total. Estas realizam-se por espectroscopia de absorção atómica (GBC, modelo 932 Plus) de chama (ar/acetileno/protóxido de azoto), após digestão da amostra por reacção com ácido nítrico a quente e posterior filtração em filtros de nitrato de celulose.

- **Polifenóis**

A concentração de polifenóis, expressa em mg/L de ácido cafeico, foi medida por espectrofotometria a 765 nm após a adição do reagente de Folin-Ciocalteu (Merck) (Folin and Ciocalteu, 1927). O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, Helios  $\alpha$ ) e as amostras foram previamente filtradas com um filtro de nylon 0,2  $\mu\text{m}$ .

- **Compostos orgânicos aromáticos**

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). Na caracterização das amostras, foi ainda avaliado todo o espectro de absorvância da amostra na gama entre 200 e 700 nm. Estas determinações foram feitas através do espectrofotómetro UV/Vis (Unicam, Helios  $\alpha$ ).

- **Sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, nitratos, nitritos e fosfatos**

A concentração de sulfatos, cloretos, azoto amoniacal, nitratos, nitritos e fosfatos foi determinada por cromatografia iónica (Dionex, modelo DX-600).

- **Azoto Total**

A determinação do azoto total foi realizada por digestão numa autoclave, a 110 °C, durante 55 minutos. A leitura deste parâmetro foi efectuada num analisador TC-TOC-TN (Shimadzu, model TOC-VCSN, coupled with TNM-1, Total Nitrogen Measuring Unit). Foi também determinado o azoto total dissolvido (após filtração), utilizando o mesmo equipamento.

O azoto total também foi determinado, de forma expedita, através dos kits Merck ®Spectroquant (ref.1.14763.001).

- Outras formas de Azoto (Nitratos e Azoto Amoniacal)

Para um melhor acompanhamento dos ciclos de nitrificação/desnitrificação realizaram-se determinações expeditas dos nitratos e do azoto amoniacal utilizando os kits da Merck ®Spectroquant, ref.: 1.14563.0001 e ref.: 1.14621.0001, respectivamente).

- Fósforo Total

O fósforo total foi determinado pelo método do ácido ascórbico SMEWW4500-P E (APHA, 2005), que consiste num método colorimétrico com prévia digestão com persulfato de amónio, em meio ácido, para converter todo o fósforo a ortofosfatos. Depois da digestão, o pH é corrigido e a cor é desenvolvida com um reagente combinado baseado em ácido ascórbico. A cor azul que se desenvolve na presença dos ortofosfatos é medida através da absorvância a 880 nm (espectrofotómetro PYE UNICAM PU 8600 UV/Vis Philips), a partir da qual é possível determinar o conteúdo em fósforo total.

- Sólidos

O teor de sólidos foi determinado por gravimetria, neste método filtra-se um volume de amostra através de um papel de filtro de microfibra de vidro. Os sólidos suspensos totais foram determinados pelo método SMEWW2540C e os sólidos suspensos voláteis pelo método SMEWW2540E (APHA, 2005).

- Sólidos Sedimentáveis 30 min

Os sólidos sedimentáveis 30 min são determinados de acordo com a metodologia descrita no SMEWW2540F (APHA, 2005). Este ensaio permite, de uma forma expedita, avaliar a decantabilidade das lamas. Numa proveta coloca-se 1L de amostra, após 30 min regista-se o volume de lamas que decantou.

### 3.5 Ensaio realizados

Com a conclusão da Unidade Experimental para tratamento de lixiviados, e após os testes de comissionamento e arranque desta instalação, tiveram início os ensaios com o lixiviado proveniente da lagoa de arejamento.

Atendendo às características evidenciadas em cada um dos pontos de amostragem da ETAL, e sua evolução ao longo do processo de tratamento do lixiviado, é necessário salientar que a aplicação dos POAs não demonstra ser uma boa opção em termos económicos no tratamento do lixiviado bruto, visto que este possui uma elevada carga orgânica biodegradável (Moreira, 2009; Capela 2009). Sendo assim, optou-se por recolher o lixiviado após a lagoa de arejamento, neste ponto já uma grande parte da matéria biodegradável foi eliminada, restando apenas oxidar a matéria orgânica. Através de uma picagem na tubagem, foi desviado uma parte do caudal para alimentar a Unidade Experimental.

Tendo como ponto de partida os resultados dos ensaios realizados no piloto da FEUP definiu-se um plano de trabalho para avaliar a eficiência do processo de tratamento em cenário real, isto é, para tratar  $1\text{m}^3/\text{dia}$  de lixiviado, proveniente da lagoa de arejamento, na Unidade Experimental colocada no aterro.

Assim, concluída e testada a Unidade Experimental, as principais actividades do trabalho realizado consistiram em:

- caracterizar, em termos físico-químicos, o lixiviado proveniente da lagoa de arejamento e que alimenta a Unidade Experimental. Como já referido, em diversos artigos e teses de mestrado (Santos, 2010), o lixiviado apresenta uma grande variabilidade na sua composição. Daí que, ao serem efectuadas, de uma forma exaustiva, determinações da sua composição, se prevejam valores bastante distintos para o mesmo parâmetro, fruto da grande variabilidade que o lixiviado possui.
- avaliar a eficiência da reacção foto-Fenton, como já foi referido serão tidas, como ponto de partida, as condições óptimas obtidas à escala piloto; Também se pretende avaliar eventuais
- avaliar a eficiência do tratamento biológico, a decorrer num SBR com lamas activadas a operar em condições anóxicas e aeróbias;

Tendo em vista, os pressupostos acima, realizaram-se um conjunto de ensaios, combinando as duas etapas: o fototratamento e o tratamento biológico.

Para o fototratamento iniciaram-se os ensaios nas condições operatórias indicadas de seguida. Estas correspondem ao ponto óptimo determinado nos ensaios realizados no piloto da FEUP. Assim,

- a acidificação foi realizada através de uma mistura de ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ ), de forma a não exceder o VLE para o parâmetro  $\text{SO}_4^{2-}$ ;
- o catalisador utilizado foi o sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), com uma concentração de  $80\text{mg Fe}^{2+}/\text{l}$ ;
- o consumo de  $65\text{mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ou o tempo óptimo de fototratamento que, segundo os dados experimentais obtidos refere que, para se obter um efluente biodegradável, são necessários  $30\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{l}$ );

Uma das constatações imediatas, assim que tiveram início os ensaios de foto-Fenton é que, face ao elevado teor de sólidos existentes na lagoa de arejamento, cerca de  $5000\text{mg}/\text{l}$ , a Unidade Experimental tinha que ser antecedida por uma etapa de decantação. Os sólidos, com o decorrer dos ensaios, iam sendo acumulados nos colectores, nas junções das tubagens, nos purgadores e válvulas de retenção, dificultavam o enchimento e o esvaziamento dos colectores, tornando estas operações muito morosas.

Observando os colectores, e principalmente durante as fases de enchimento e esvaziamento, era bem visível o acumular das lamas nos colectores mais próximos do solo (Figura 3.5.1 - 3.b e Figura 3.5.1 - 3.c).

Paralelamente, assistia-se a um aumento no consumo de reagentes pois, parte destes, era usado na oxidação das lamas. Assim, para corrigir esta situação, foi colocado um contentor de  $1\text{m}^3$ , com funções de decantador, a montante da alimentação ao TAR (Figura 3.5.1 - 3.a).



Figura 3.5.1 - Ensaio de Fototratamento: 3.a - Contentor com funções de decantador; 3.b - Antes da colocação do contentor; 3.c - Após colocação do contentor

Ao nível do sistema biológico, durante esta fase, procedeu-se ao arranque do reactor biológico, através da inoculação com lamas activadas provenientes de uma ETAR de águas residuais domésticas. Inicialmente, o SBR foi alimentado com lixiviado bruto e afluente bruto da ETAR de Matosinhos, actualmente é alimentado com o lixiviado fototratado.

Mais recentemente, e de forma a acelerar o desenvolvimento da biomassa no reactor, foram adicionadas lamas biológicas, da lagoa de arejamento da ETAL, após decantação.

De acordo com as características do lixiviado fototratado, tem-se vindo a estudar os ciclos de nitrificação/desnitrificação: ao nível da sua duração; do número de ciclos necessários para remover o azoto nas suas várias formas; através da evolução dos parâmetros pH, oxigénio dissolvido e potencial redox; e, em termos, da necessidade de adicionar uma fonte de carbono externo para promover a desnitrificação, como o metanol.

### 3.6 Resultados e discussão

A Tabela 3.6.1 apresenta a evolução dos principais parâmetros de monitorização do reactor biológico.

Tabela 3.6.1- Parâmetros de monitorização do reactor biológico

Data da recolha	pH	Temp. (°C)	Oxigénio dissolvido (mg O <sub>2</sub> /L)	Potencial (mV)	SS <sub>30min</sub> (mL/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	SSV/SST (%)	IVL (mL/g)
01-06-2010	8,53	25,2	0,1	-115	40	680	420	62	59
17-06-2010	8,05	22,7	2,4	32	33	660	447	68	50
22-06-2010	7,23	23,9	0,49	-136	48	741	481	65	65
30-06-2010	6,24	25,1	0,49	47	40	820	520	63	49
15-07-2010	6,37	23,9	0,2	37	56	1140	705	62	49

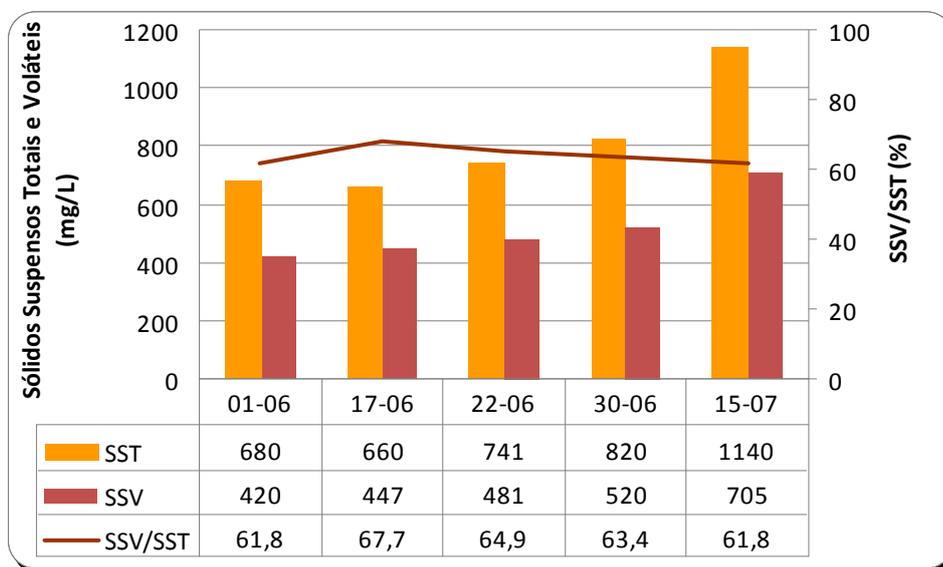


Figura 3.6.1- Evolução dos sólidos no reactor biológico

Como se constata através dos resultados dos sólidos do reactor biológico, apesar de neste a biomassa estar progressivamente a aumentar, o seu valor ainda é manifestamente insuficiente.

A percentagem de sólidos voláteis apresenta um valor praticamente constante e próximo dos 64%.

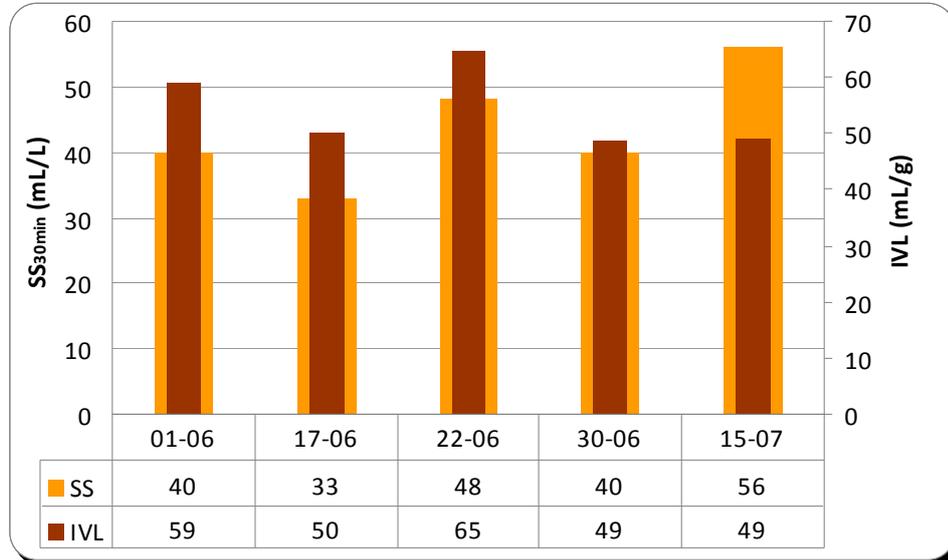


Figura 3.6.2- Evolução dos SS30min e do IVL no reator biológico

A figura mostra os Sólidos Sedimentáveis 30 min ( $SS_{30min}$ ) e apresenta o cálculo do Índice Volumétrico de Lama (IVL). Como os valores para o parâmetro IVL são reduzidos constata-se que estas lamas têm uma boa decantabilidade.

Como já referido, no ponto anterior, de forma a acelerar o crescimento da biomassa, durante o mês de Julho, adicionaram-se no SBR lamas biológicas, provenientes da lagoa de arejamento do aterro, após decantação.

A Tabela 1.1.1 apresenta as taxas de tratamento (TT) e o consumo de peróxido de hidrogénio nos ensaios realizados na etapa de fototratamento.

Tabela 3.6.2- Fototratamento: taxas de tratamento e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ensaio N°	Data de realização	Reagentes Fototratamento				
		TT Ácido Clorídrico	TT Ácido Sulfúrico	Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TT Hidróxido de Sódio	TT Sulfato de Ferro
		mg HCl/L	mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L	mmol/L	mg NaOH/L	mg Fe <sup>2+</sup> /L
1	11/06/2010	3828	1803	68	1228	76
4	05/07/2010	1472	1803	86	921	84
5	15/07/2010	442	1803	210	767	104
6	22/07/2010	294	1803	99	767	84
7	26/07/2010	294	1803	105	644	80

Como referido anteriormente, os ensaios de fototratamento tiveram como ponto de partida as condições óptimas encontradas nos ensaios realizados no piloto da FEUP (ensaio nº1). No entanto, verificou-se que as condições operatórias do ensaio 1 não conduziam à mineralização pretendida e, como tal, o lixiviado fototratado apresentava um COT ainda bastante alto, não susceptível de ser totalmente degradado no reactor biológico.

Realizaram-se novos ensaios, com outras condições operatórias (prolongando o tempo de reacção com conseqüente aumento no consumo de peróxido de hidrogénio). No ensaio nº4 a mineralização ainda ficou aquém do valor pretendido (COT >> 500mgC/L), no entanto, nos ensaios 6 e 7 os resultados finais para o COT, nas amostras de lixiviado fototratado, foram 510mgC/L e 547mgC/L, respectivamente (Tabela 3.6.3).

Tabela 3.6.3- Ensaios de fototratamento: Mineralização e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido

Ensaio N°	Data de realização	COT inicial	COT final	Mineralização	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido
		mg C/L	mg C/L	%	mmol/L
5	15/07/2010	1128	178	84	210
6	22/07/2010	1128	510	55	99
7	26/07/2010	1238	547	56	105

De acordo com os estudos preliminares efectuados na FEUP, concluiu-se que um lixiviado fototratado, com um COT próximo dos 500 mgC/L, já é possível ser tratado no reactor biológico e obter-se um efluente final com a qualidade desejada, isto é, cujos parâmetros analíticos cumpram a legislação em vigor.

Os ensaios 6 e 7 permitiram obter um lixiviado, após o processo foto-Fenton, com um COT na ordem dos 500mgC/L, que após ser neutralizado até pH 7, foi encaminhado para o SBR. Contudo, como o processo biológico ainda se encontra “em fase de arranque”, os parâmetros analíticos do efluente final, descarregado do SBR após a fase de decantação, não possuíam a qualidade requerida.

O ensaio nº 5 tratou-se de um “teste” à Unidade Experimental. Este foi realizado com o intuito de verificar se nesta Unidade se atingiam valores de mineralização semelhantes aos obtidos no piloto da FEUP. Acontece que, em comparação com os resultados obtidos no piloto, estes ultrapassaram-nos pois, partindo de uma amostra de lixiviado com um COT superior (1120mgC/L), atingiu-se um grau de mineralização superior (84%) e registou-se um consumo inferior de peróxido de hidrogénio (210mM) (Figura 3.6.3).

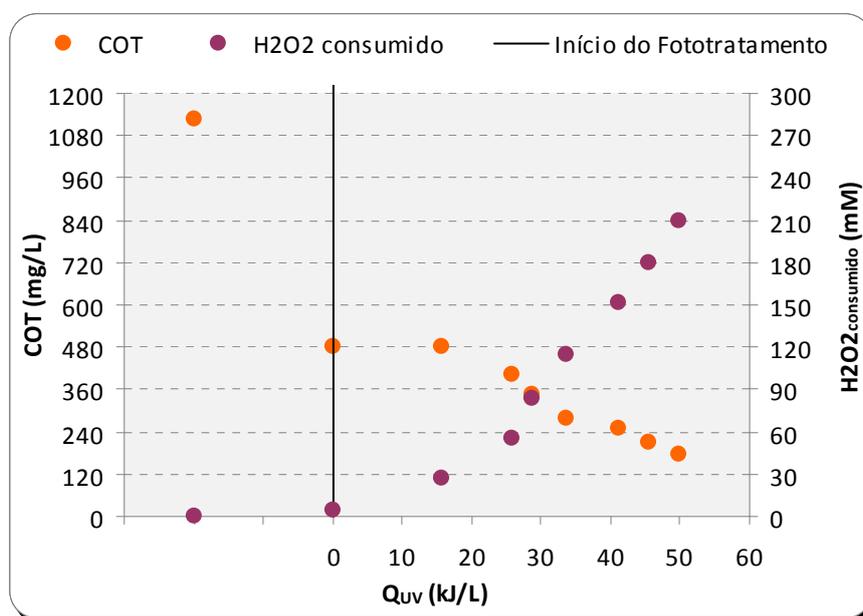


Figura 3.6.3- Evolução do TOC e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido no Ensaio 5 de fototratamento

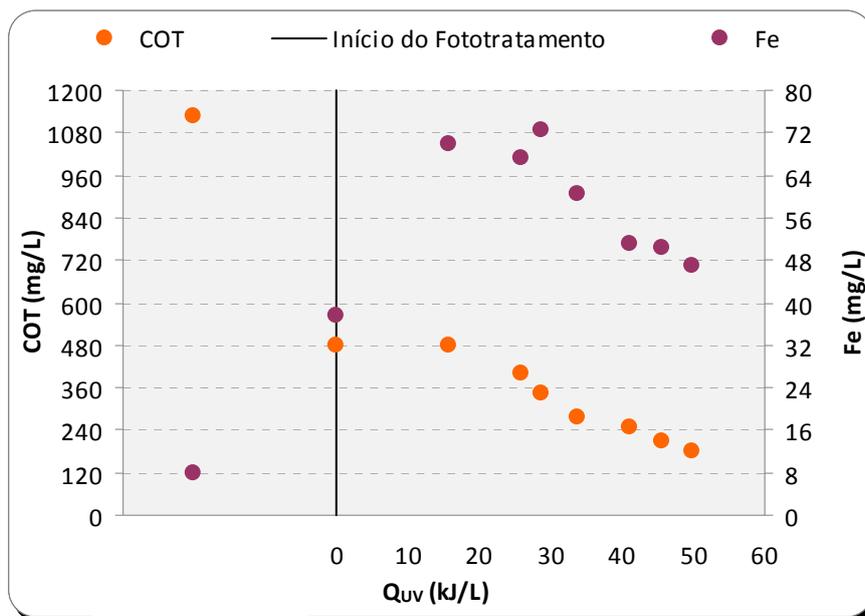


Figura 3.6.4- Evolução do COT e Ferro no Ensaio 5 de fototratamento

A literatura refere que nos processos foto-Fenton os valores de ferro dissolvido devem-se situar na ordem dos 50mg Fe<sup>2+</sup>/L. Da análise da Figura 3.6.4 verifica-se que o teor de ferro dissolvido se mantém dentro dos valores recomendados na literatura.

Embora, face ao reduzido número de ensaios realizados, seja ainda prematuro apresentar custos, ao nível da etapa de fototratamento, os custos com reagentes por m<sup>3</sup> de lixiviado situam-se nos 6€.

Tabela 3.6.4- Custos com reagentes (fototratamento) por m<sup>3</sup> de lixiviado

Ensaio N°	Data de realização	€/m <sup>3</sup>
5	15/07/2010	12,2
6	22/07/2010	6,2
7	26/07/2010	6,5

Todavia, há ainda a salientar que falta adicionar o custo referente ao tratamento biológico (custos com metanol).

## 4 Conclusões

Os lixiviados dos aterros sanitários constituem actualmente um dos grandes problemas ambientais, que carece de uma solução imediata e eficaz. A elevada carga orgânica, potencialmente tóxica, que o lixiviado apresenta, constitui a característica mais relevante na dificuldade de tratamento, para além de possuir um baixo nível de biodegradabilidade.

A construção de uma Unidade Experimental, a operar em condições reais num aterro sanitário para tratar  $1\text{m}^3/\text{dia}$  de lixiviado, através de um processo que combina a fotocatalise solar a montante do tratamento biológico, foi um dos objectivos deste trabalho. A operação e a optimização desta Unidade, aplicada ao tratamento dos lixiviados, constituíram os passos seguintes.

Após os testes de comissionamento e arranque da Unidade Experimental, tiveram inicio os ensaios. Para estes colocou-se  $1\text{m}^3$  de lixiviado, recolhido após a lagoa de arejamento e após decantação das lamas biológicas, e registou-se a evolução da degradação fotoquímica através da diminuição de COT e mantendo o peróxido de hidrogénio em excesso.

Numa primeira fase, operou-se a Unidade Experimental nas condições definidas como as condições óptimas, tidas para os ensaios realizados no piloto da FEUP. Porém, os resultados analíticos do efluente fototratado, nestas condições, ficaram aquém dos registados no piloto.

Tendo como finalidade otimizar o processo de fototratamento na Unidade Experimental prosseguiram-se os ensaios com o lixiviado. Para um lixiviado, com um COT de  $1183\text{ mg/L}$ , tratado por foto-oxidação com reagente Fenton, acidificado com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, juntamente com  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com uma concentração de  $80\text{ mg Fe}^{2+}/\text{L}$ , atingiu-se 55% de mineralização com um consumo de  $103\text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A nível do tratamento biológico, por se tratar de um processo mais moroso e que requer tempo e estabilidade, para o desenvolvimento da biomassa responsável pela depuração, não foi possível, durante este período de estudo, avaliar a eficiência deste tratamento. Consequentemente, não foi possível inferir acerca da eficiência do processo combinado (fotocatálise e biológico) no tratamento dos lixiviados dos aterros sanitários. Não obstante, os ensaios na etapa de fototratamento têm conduzido a resultados satisfatórios e o reactor biológico tem evoluído positivamente pelo que se depreende que o trabalho futuro conduzirá a bons resultados do ponto de vista da qualidade do lixiviado final.

Relativamente aos custos com reagentes no fototratamento, para os ensaios realizados situaram-se nos  $6\text{€}/\text{m}^3$  de lixiviado.

## 5 Avaliação do trabalho realizado

### 5.1 Objectivos Realizados

Como já referido no capítulo 1, os principais objectivos deste trabalho foram os seguintes:

- construção da Unidade Experimental para tratamento de lixiviados;
- instalação e arranque da Unidade Experimental no aterro;
- operação, monitorização e optimização da Unidade Experimental em condições reais de operação:
  - caracterizar, em termos físico-químicos, o lixiviado proveniente da lagoa de arejamento e que alimenta a Unidade Experimental. Cujas finalidade é a recolha de dados analíticos sobre a composição do lixiviado, para as diferentes épocas do ano;
  - avaliar a eficiência da reacção foto-Fenton em condições reais de operação, tendo como ponto de partida as condições óptimas obtidas à escala piloto;
  - avaliar a eficiência do tratamento biológico, a jusante da etapa do foto-Fenton, e a decorrer num SBR com lamas activadas a operar em condições anóxicas e aeróbias;

Em relação aos 2 primeiros objectivos estes foram cumpridos na íntegra. A Unidade Experimental foi efectivamente construída e, posteriormente, foram realizados os testes de comissionamento e o arranque da instalação. Actualmente a Unidade Experimental encontra-se a operar de acordo com o previsto, à excepção, do funcionamento em modo automático que, como já referido, será concluído e testado no início do mês de Agosto.

Quanto ao terceiro, e último objectivo, este bastante mais ambicioso do que os anteriores, e que requer mais esforço e tempo dispendido, foi parcialmente realizado. Em consequência dos atrasos que surgiram durante a construção da Unidade Experimental, só foi possível realizar um número escasso de ensaios. Assim, foram caracterizadas algumas amostras de lixivado e avaliou-se o foto-Fenton à escala experimental. Ao nível do tratamento biológico, uma vez que os processos biológicos requerem tempo e estabilidade para desenvolvimento da biomassa responsável pela depuração, não foi possível inferir acerca

da eficiência deste processo uma vez que o reactor biológico ainda continua “em arranque”, isto é, a desenvolver a biomassa.

## 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

As limitações que surgiram devem-se, essencialmente, aos atrasos que se verificaram durante a fase de montagem da Unidade Experimental. De referir, que esta deveria ter sido concluída nos inícios do mês de Março, para de imediato terem início os ensaios, quando, na realidade, só foi concluída em finais de Maio. O ar acumulado no interior dos colectores solares e as dificuldades no escoamento do lixiviado no interior dos tubos constituíram problemas que careceram de solução, condicionando a data de arranque da instalação.

Assim sendo, só foi possível apresentar nesta tese resultados referentes a mês e meio de ensaios. Contudo, os ensaios na Unidade Experimental irão prosseguir e, espera-se que, de forma mais célere. A automatização do processo de tratamento permitirá realizar determinadas etapas de forma autónoma, etapas que actualmente carecem de uma vigilância constante. A correcção do pH é um exemplo, pois é uma das acções que requer vigilância até se atingir o valor pretendido, altura em que se desliga a bomba doseadora. Ora, a partir do momento, em que a consola está programada para funcionar em modo automático, esta etapa efectua-se automaticamente (até mesmo durante a noite) permitindo encurtar a duração do ensaio.

A escassez de resultados é, sem dúvida, a maior condicionante na elaboração desta tese.

Quanto ao rumo a tomar em trabalhos futuros é de todo o interesse, do ponto de vista económico, avaliar a possibilidade de reutilizar as lamas de ferro.

A literatura da especialidade refere que podem ser vantajosos os ensaios que combinam volumes que são iluminados e volumes não iluminados. No primeiro caso, temos o fotoreactor onde ocorre a reacção de foto-Fenton, no segundo caso, nas zonas escuras - tubagem, tanque de adição de reagentes - apenas ocorre a reacção de Fenton. Assim sendo, aumentar o volume de lixiviado tratado diariamente para cerca de  $1,5\text{m}^3$  ou  $2\text{m}^3$  pode conduzir a resultados satisfatórios.

### 5.3 Apreciação final

Com a realização deste trabalho foi possível adquirir conhecimentos em áreas tão distintas que vão desde o processo (tratamento de lixiviados, o tratamento de resíduos sólidos) até às valências da mecânica e da eléctrica. Estas últimas mais visíveis aquando das fases de selecção de equipamento e construção da Unidade Experimental.

Do ponto de vista pessoal foi, sem dúvida, uma experiência profissional gratificante e permitiu abordar áreas à margem das habituais.

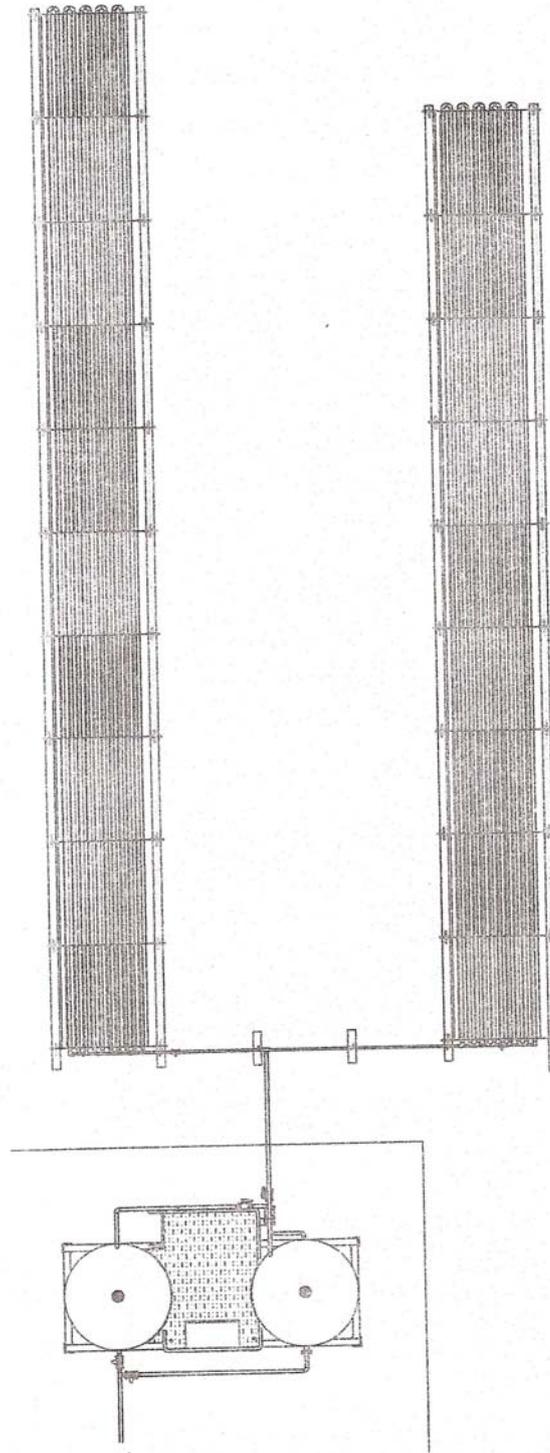
Embora o pouco tempo disponível, para a realização dos ensaios, tenha constituído uma limitação ao trabalho, espera-se que, no futuro próximo, com a continuidade dos ensaios que decorrem na Unidade Experimental, se consiga realizar um estudo exaustivo da combinação destes dois processos, foto-Fenton e biológico, aplicado aos lixiviados de aterros sanitários de forma a obter toda a informação necessária quanto à eficácia desta tecnologia no tratamento destes lixiviados.

## Referências Bibliográficas

- Blanco-Galvez, J.; Fernández-Ibáñez, P.; Malato, R.S. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, pp. 4-15, 2007.
- Boaventura, R.A.R.; Gomes, A.; Vilar, V.J.P. Detoxification of a Coloured Effluent. SPEA5, Sicília (Itália), 2008.
- Boaventura, R.A.R.; Gomes, A.; Maldonado, M.I.; Ramos, V.; Vilar, V.J.P. Solar photocatalysis of a recalcitrant coloured effluent from a wastewater treatment plant. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, pp. 691-698, 2009.
- Capelo, S.M.S. *Aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar ao lixiviado de um aterro de RSU pré-tratado por lagunagem aeróbia*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Biotecnologia da Universidade Católica do Porto, Porto, Portugal, 2009.
- Chian, E.S.K.; Dewalle, F.B. Sanitary landfill leachates and their treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division*, pp. 411-431, 1976.
- Clescerl, L.S.; Greenberg, A.E.; Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington DC, USA, 2005.
- Comninellis, C. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for r&d. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, pp. 769-776, 2008.
- Environmental Protection Agency. Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101), Fates, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.3200 Zahn-Wellens/EPA Test, EPA 712-C-96-084, U.S.A., 1996.
- Folin, O.; Ciocalteau, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biology and Chemistry*, 73, pp. 627-650, 1927.
- IRAR, Gestão e tratamento de lixiviados produzidos em aterros sanitários de resíduos urbanos. Instituto Regulador de Águas e Resíduos. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pp. 3-43, Dezembro 2008.
- Levy, J. Q.; Cabeças, A.J. Resíduos sólidos urbanos - princípios e processos. AEPISA, Lisboa, pp.331.

- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122, pp. 137- 149, 2007.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, pp. 1- 15, 2002.
- Moreira, J.M.S. *Tratamento terciário do lixiviado de um aterro de resíduos urbanos pelos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar*. Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.
- Muñoz, I.; Malato, S.; Rodríguez, A.; Doménech, X. Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11, pp. 270-275, 2008.
- Nogueira, R.F.P.; Oliveira, M.C.; Paterlini, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66, pp. 86-91, 2005.
- Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F. ; Moulin, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 468-493, 2008.
- Santos, M.A.N. *Avaliação do processo foto-Fenton com radiação solar no tratamento de um lixiviado de um aterro sanitário*. Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.
- Qasin, S.R.; Chiang, W. *Sanitary landfill leachate - generation control and treatment*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, USA, 1994.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F.L. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, New York, 1991.
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H.; Vigil, S. *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*. McGraw-Hill, New York, 1993.

## Anexo 1 Esboço da Unidade Experimental



## Anexo 2 Funcionamento automático da Unidade Experimental

### 2.1 Descrição do modo de funcionamento automático

- Ordem para arrancar INICIO
- A válvula de alimentação do lixiviado (EV1) abre para encher o tanque de homogeneização ;
- Atingido o nível pretendido fechar a válvula de alimentação (EV1);
- Ligar a agitação do tanque;
- Ligar a bomba de ácido e adicionar até pH=2,8.
- Desligar a bomba de ácido e aguardar 5 min;
- Se  $2,5 > \text{pH} < 3,0$  avançar próximo passo; caso contrário, isto é, se  $\text{pH} > 3,0$  repetir passo 5;
- Aguardar 10 min;
- Abrir a válvula EV2 e ligar a bomba de recirculação;
- A partir do momento em que o lixiviado entra nos colectores faz-se um reset ao radiómetro e ao temporizador. Começa-se a medir a radiação UV (Medir a energia acumulada - integração) e o tempo de fototratamento

*(Inicia-se a etapa de fototratamento)*

- Liga-se a bomba de peróxido e mantém-se a funcionar entre 250ppm e 450ppm
- Paralelamente, mantém-se a bomba de recirculação a funcionar até se atingir uma das 3 condições (o programa deve permitir seleccionar qual das 3 opções abaixo nós queremos utilizar)
- 1ª condição: atingido o valor de radiação pretendido, parar a bomba de peróxido e esperar que a concentração de peróxido  $< 10\text{ppm}$

- 2ª condição: ligar a bomba de peróxido t min. Parar a bomba de peróxido e esperar que a concentração de peróxido <10ppm
- 3ª condição: definir um tempo para o fototratamento, t=x h. Terminado o tempo, parar a bomba de peróxido e esperar que a concentração de peróxido <10ppm
- Desligar a bomba de recirculação (inicia-se o esvaziamento dos colectores para o tanque de homogeneização)
- Liga-se a bomba de soda até pH=7;
- Desligar a bomba de soda e aguardar t min;
- Se  $7,0 > \text{pH} < 7,5$  avançar próximo passo; caso contrário, isto é, se  $\text{pH} < 7,0$  repetir passo 14;
- Corrigido o pH, parar o agitador;
- Deixar sedimentar  $t_{\text{SEDfoto}}$  min (o catalisador fica aqui retido)
- Fechar EV2

*(Reactor biológico)*

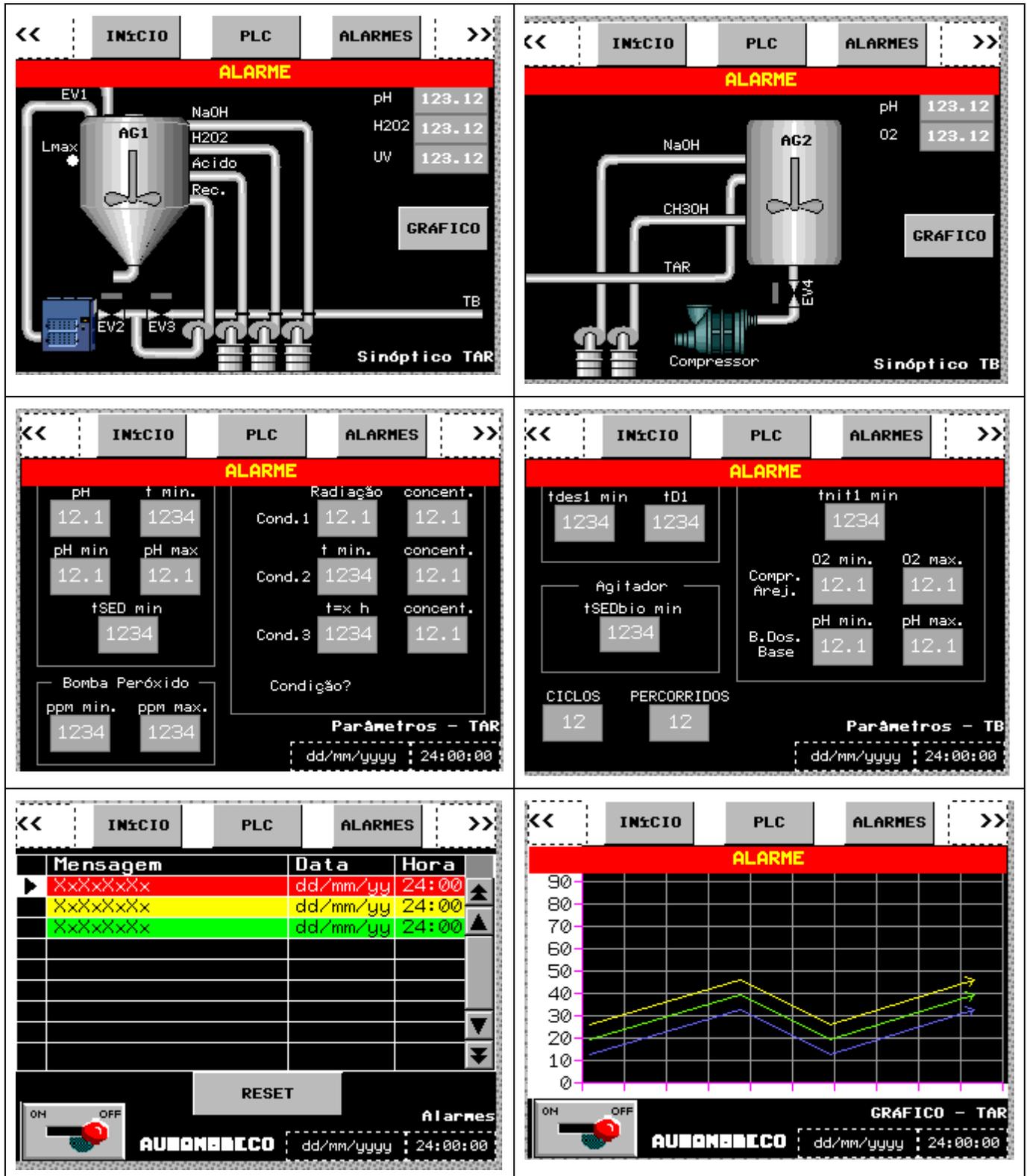
- Abrir a válvula EV3 e ligar a bomba de recirculação (inicia-se a trasfega para o reactor biológico);
- Atingido o Lmin, desliga-se a bomba de recirculação e fecha-se a EV3;
- Inicia-se um 1º ciclo no SBR:
- Fase de desnitrificação<sub>1</sub> -  $t_{\text{des1}}$  min, ligar a bomba de metanol  $t_{\text{D1}}$  min e, ao mesmo tempo, o agitador (este mantém-se sempre em funcionamento ao longo desta etapa)
- Fase de nitrificação<sub>1</sub> -  $t_{\text{nit1}}$  min, ligar o compressor de arejamento de forma ao oxigénio ficar compreendido entre  $0,5 < \text{O}_2 < 1\text{ppm}$  de oxigénio; ligar a bomba doseadora de base  $6,7 < \text{pH} < 7,5$
- Inicia-se um 2º ciclo no SBR:
- Fase de desnitrificação<sub>2</sub> -  $t_{\text{des2}}$  min ligar a bomba de metanol  $t_{\text{D2}}$  min e, ao

mesmo tempo, o agitador  $t_{des2}$  min (este mantém-se sempre em funcionamento ao longo desta etapa)

- Fase de nitrificação-  $t_{nit2}$  min, ligar o compressor de arejamento de forma ao oxigénio ficar compreendido entre  $0,5 < O_2 < 1$  ppm de oxigénio; ligar a bomba doseadora de base  $6,7 < pH < 7,5$
- Repetir até n ciclos (o programa deve permitir a introdução de 10 ciclos, caso não sejam necessários todos, coloca-se zero e ele não realiza esses ciclos)
- O último ciclo - STOP (manual)
- Parado o agitador, deixar sedimentar  $t_{SEDbio}$  min;
- Abrir as válvulas de saída (estas são manuais);

PS: A Bold os valores que o programa deve permitir alterar.

## 2.2 Sinópticos da consola de programação



## Anexo 3 Registo de resultados

V <sub>r</sub> (L)	1310	V <sub>T</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> necessário (L)	35,9	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg/L)	80	V <sub>HCl,33%</sub> (L)
A (m <sup>2</sup> )	39,52	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> comercial (g/L)	260	m <sub>FeSO4.7H2O</sub> (g)	521,72	V <sub>H2SO4,98%</sub> (L)
Q <sub>UV</sub> (J/L)	$E_{n-1} + (\Delta t \text{ minutos} * 60 * (\text{Area}(\text{m}^2) * \text{Wm})) / V(\text{m}^3)$					
Q <sub>UV</sub> (KJ/L)	$E_{n-1} + (\Delta t \text{ minutos} * 60 * (\text{Area}(\text{m}^2) * \text{Wm})) / V(\text{m}^3) / 1000$					

média  
do  
tempo

Dia	Amostra nº	t (min)	I (W/m <sup>2</sup> )	Q <sub>UV</sub> (kJ/L)	pH	T (°C)	COT (mg/L)	CT (mg/L)	Cl (mg/L)	Fe (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	V <sub>ad.</sub> (L)	V <sub>acum.</sub> (L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> cons. (mM)	V <sub>H2O2,cons.</sub> (L)	Fe		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
																	Abs (510nm)	F.D.	Abs (450nm)	F.D.
13Jul2010	1			-20	6,97	26,4	1128,50	1703,00	574,50	7,92	0,00	3,0	3,0	17,5	0,0	0,0	0,352	4	0	0
	2	0	0	0,00	2,78	25,0	478,40	480,90	2,50	37,67	434,15	2,1	5,1	29,8	4,7	0,8	0,672	10	0,489	10
	3	260	33,64	15,83	2,50	42,2	480,50	480,50	0,00	69,83	117,82	5,0	10,1	59,0	26,3	4,5	1,248	10	0,269	5
	4	390	42,36	25,80	2,55	40,2	399,70	399,70	0,00	67,26	107,00	5,0	15,1	88,1	55,8	9,6	1,202	10	0,245	5
			420	38,06	27,87															
14Jul2010				27,87																
	5	475	8,96	28,76	2,56	29,9	343,90	343,90	0,00	72,66	149,03	5,0	20,1	117,3	83,8	14,3	0,648	20	0,173	10
	6	600	22,15	33,77	2,63	34,7	278,42	278,60	0,18	60,60	101,21	6,0	26,1	152,4	114,4	19,6	0,540	20	0,120	10
	7	715	35,65	41,19	2,66	37,6	246,50	246,50	0,00	51,22	47,90	5,0	31,1	181,5	150,9	25,9	0,456	20	0,114	5
	8	770	44,29	45,60	2,68	43,2	206,84	207,50	0,66	50,32	79,03	5,0	36,1	210,7	179,2	30,7	0,448	20	0,183	5
	9	830	39,26	49,86	2,72	43,1	177,97	178,50	0,53	46,77	37,07			209,6	35,9	0,835	10	0,090	5	