

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



**Avaliação do potencial de valorização de
lixiviados da LIPOR – Serviço
Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do
Grande Porto**

Alexandre Martins Bragança

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia do
Ambiente

Orientadores na FEUP: Doutora Ariana Pintor, Doutora Sílvia Santos e Prof^a.
Cidália Botelho

Orientadores na LIPOR: Eng^a. Benedita Chaves e Dr. Telmo Machado

Resumo

Perante a necessidade crescente da adoção de um modelo económico circular, a valorização de elementos dos lixiviados gerados nos aterros de RSU aparece como uma opção atrativa que acresce à necessidade da minimização e redução dos seus impactes ambientais.

Este trabalho foi realizado na LIPOR – *Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto* e teve como objetivo principal a caracterização dos lixiviados gerados e das correntes derivadas do seu tratamento e a valorização de elementos presentes.

Os seguintes pontos de amostragem foram definidos nos Pólos I e II da LIPOR: Tanque Sul e Tanque Oeste do Parque Aventura (Lixiviados de Aterro Selado); Parque de Verdes (Lixiviado resultante da armazenagem); Lagoa de Homogeneização; Tanque de Salmouras de Osmose. Foram determinados diversos parâmetros físico-químicos nestas amostras, nomeadamente indicadores de matéria orgânica, nutrientes e metais. No que se refere a metais (Al, Sb, As, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe e Zn) os resultados revelaram baixas concentrações destes elementos em todos os efluentes recolhidos, o que não justifica o investimento em processos de recuperação e valorização. Nas amostras da Lagoa de Homogeneização e do Tanque de Salmouras da Osmose foram identificados níveis de ortofosfato passíveis de recuperação (9 e 14 mg P/L, respetivamente).

Sendo o fósforo um elemento passível de sofrer escassez no futuro, decidiu-se avaliar a possibilidade de recuperação de fósforo das duas correntes referidas. Realizaram-se ensaios de precipitação com diferentes condições de pH, sem e com suplementação de cálcio, de forma a obter-se precipitados de fosfato, incluindo estruvite e hidroxiapatite. Os valores de recuperação de fosfato no precipitado foram bastante elevados para as salmouras de osmose, tendo a maior percentagem de recuperação sido 97% para pH 11 (sem suplementação de cálcio). Com suplementação de cálcio conseguem-se boas remoções a pH mais reduzido obtendo-se 88% a pH 9, com uma suplementação de 200 mg-Ca/L, vs. 68% a pH 9, sem suplementação. Na amostra referente à lagoa, os resultados mostraram baixa possibilidade de se recuperar os fosfatos por precipitação (decrécimo de fosfatos na amostra <6%, após precipitação).

Este estudo foi um primeiro contributo para a valorização de elementos em lixiviados gerados na LIPOR, existindo a necessidade de se efetuarem estudos adicionais como amostragem e caracterização periódica e em diferentes condições pluviométricas, de forma a confirmar os resultados aqui obtidos e estudar com maior profundidade as condições ideais para a recuperação de fósforo das correntes analisadas. Análises químicas dos precipitados bem como a sua análise por difração de raios-X são essenciais para determinar o seu grau de pureza.

Palavras-chave: economia circular, fosfato, lixiviado, recuperação, estruvite, hidroxiapatite

Abstract

Towards the adoption of a circular economy model, allied with the need to minimize and reduce environmental impacts of leachates from landfills, the recovery of leachate elements emerges as an attractive concept.

This work was fulfilled in LIPOR – *Intermunicipal Waste Management of Greater Porto* and the main goal was the characterization and evaluation of the recovery potential of elements of the leachates and derived flows, generated in LIPOR facilities from different flow of waste during its treatment.

The following sampling sites were defined in LIPOR's Poles I and II: South and West Reservoirs of Adventure Park (closed Landfill Leachate); Green's Park (Storage Leachate); Homogenization Pond; Osmosis Brines. Various physical-chemical parameters were determined in these samples, namely organic matter indicators, nutrients and metals. Metals (Al, Sb, As, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe e Zn) characterization revealed low concentration in all collected effluents, not justifying investing in their recovery and valorization. In Homogenization Pond and Osmosis Brine were identified valuable levels of phosphate (9 and 14 mg of P/L, respectively).

Being phosphorus fundamental to any living being and likely to suffer shortages in a near future, an evaluation about the possibility of retrieving phosphorous from the streams chosen. Precipitation tests were made at different pH conditions, without and with calcium supplementation aiming to get struvite and hydroxyapatite. The recovery values were extremely high for the osmosis brines, namely 97% at pH 11 without calcium supplementation. With calcium supplementation were obtained 88% recovery at pH 9, with 200 mg-Ca/L supplementation, vs. 68% at pH 9 without supplementation. In the sample regarding the Pond, results didn't go beyond 6%, showing low possibility of retrieving phosphates by precipitation.

This study was a first contribution for the recovery of valuable elements in LIPOR leachates. Further studies are necessary such as periodical samplings at different rainfall conditions, to make an evaluation of variations in phosphorus concentrations. Regarding precipitation, additional experiments were recommended using different operational variables and including chemical analysis to the precipitates and structural analysis by X-Ray diffraction.

Key words: circular economy, recovery, phosphate, leachate, struvite, hydroxyapatite

Agradecimentos

Agradeço à Eng.^a Benedita Chaves, ao Dr. Telmo Machado e a todos os colaboradores da LIPOR por me terem recebido como um membro da família, pelo excelente ambiente de grupo que me proporcionaram e acima de tudo pela oportunidade de ser parte integrante deste grupo com uma fome insaciável por desafios.

Presto a minha total gratidão à Dr.^a Sílvia Santos e à Dr.^a Ariana Pintor por todas as críticas, ensinamentos e motivações que me permitiram nunca perder o foco e o rumo traçado. Foi uma enorme satisfação ser orientado por duas pessoas que apesar das minhas falhas e erros, me encararam sempre de sorriso na cara e com total atenção.

Deixo o meu agradecimento especial à Professora Cidália Botelho pela disponibilização dos meios necessários à realização deste trabalho bem como ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e ao laboratório associado LSRE (Laboratory of Separation and Reaction Engineering).

É com total apreço que me dirijo às Eng.^{as} Bárbara Vieira e Liliana Pereira que além do auxílio prestado tiveram de aguentar e lidar com a minha personalidade incomum. Dona Maria do Céu, desde o meu primeiro dia académico que foi o meu anjo da guarda, e por isso, levo-a para sempre no coração.

Obrigado a ti Sara Santos, por seres o pilar da minha vida. Todo o amor, crença, apoio e motivação incondicional asseguraram que alcançasse os meus objetivos.

Por fim, agradeço à minha família por todos os valores que me transmitiram e por me tornarem na pessoa que sou hoje. Nada faria sentido sem vocês. A ti Avô, estejas onde estiveres, aqui se cumpre o nosso sonho.

Este trabalho foi financiado por: Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Abreviaturas e Símbolos

A1 – Tanque Sul do Parque Aventura

A2 – Tanque Oeste do Parque Aventura

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio (5 dias)

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigénio

CVE – Central de Valorização Energética

CVM – Central de Valorização Multimaterial

CVO – Central de Valorização Orgânica

EAA – Espectrofotometria de Absorção Atómica

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

L – Lagoa de Homogeneização

OSM – Osmose Inversa

PERSU – Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos

pK – Logaritmo negativo da Constante de Dissociação

PV – Parque de Verdes

PVC – Policloreto de Vinil

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

RVC – Resíduos Verdes de Cemitério

SST – Sólidos Suspensos Totais

UIDI – Unidade de Investigação, Desenvolvimento e Inovação

UV – Ultravioleta

VMA – Valor Máximo Admissível

VMR – Valor Máximo Recomendado

Índice de Conteúdos

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Objetivos.....	1
1.2	Entidade de Acolhimento	2
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Princípios dos processos em Aterro.....	5
2.1.1	Constituição de um Aterro.....	5
2.1.1.1	Localização.....	6
2.1.1.2	Controlo de emissões e monitorização	6
2.1.1.3	Estabilidade	6
2.1.1.4	Selagem	7
2.1.2	Drenagem de Lixiviados e Extração de Biogás	9
2.2	Lixiviados em Aterro	9
2.2.1	Geração de Lixiviados	9
2.2.2	Fatores que influenciam a composição do lixiviado.....	10
2.3	Fósforo	12
2.3.1	Fosfato na Água	12
2.3.2	Remoção e Recuperação de Fosfato por Precipitação	12
3	Caso de Estudo.....	15
3.1	Gestão de resíduos na LIPOR	15
3.2	Geração de Lixiviados na LIPOR	17

3.3	Tratamento de lixiviados na LIPOR.....	20
3.4	Seleção de pontos de amostragem.....	21
4	Materiais e Métodos	23
4.1	Amostragem de lixiviados para caracterização.....	23
4.2	Métodos Analíticos	24
4.2.1	Parâmetros medidos no local	24
4.2.2	Sólidos Suspensos Totais	24
4.2.3	Matéria orgânica.....	24
4.2.4	Nutrientes	26
4.2.5	Metais	27
4.3	Recuperação de Fosfatos	28
4.3.1	Ensaio de precipitação	28
5	Resultados e Discussão	31
5.1	Caracterização dos lixiviados.....	31
5.1.1	Parâmetros gerais	31
5.1.2	Materiais valorizáveis	33
5.1.3	Seleção de efluentes para estudo e propostas.....	34
5.2	Ensaio de Precipitação	35
6	Considerações finais	41
6.1	Conclusões.....	41
6.2	Sugestões para trabalho futuro	42
	Referências Bibliográficas	43

Índice de Figuras

Figura 1 – Área De Ação Da Lipor E Identificação Das Instalações (Lipor.Pt).....	3
Figura 2 – Organograma Da Organização Lipor (Lipor.Pt).....	4
Figura 3 – Desenvolvimento De Um Aterro: (A) Escavação E Instalação; (B) Deposição De Resíduos; (C) Encerramento (Tchobanoglous Et Al (1993))	8
Figura 4 – Vista De Satélite Da Lipor I (Gondomar)	16
Figura 5 – Vista De Satélite Da Lipor Ii (Maia).....	16
Figura 6 – Parque Aventura	18
Figura 7 – Depósitos Sul (Esquerda) E Oeste (Direita) Do Parque Aventura	18
Figura 8 – Lagoa De Homogeneização	18
Figura 9 – Parque de Verdes.....	19
Figura 10 – Plataforma De Rvc.....	19
Figura 11 – Processo De Tratamento Por Osmose Inversa	21
Figura 12 – Medidor De O ₂ Dissolvido	25
Figura 13 – Espectrofotómetro	25
Figura 14 – Analisador De Carbono E Azoto	26
Figura 15 – Espectrofotómetro Uv	26
Figura 16 – Espectrofotómetro De Absorção Atómica, Com Atomização Por Chama.....	28
Figura 17 – Espectrofotómetro De Absorção Atómica, Com Atomização Em Câmara De Grafite	28
Figura 18 – Agitador Orbital	29
Figura 19 – Percentagens De Recuperação De Fosfato Através De Precipitação Nas Amostras L E Osm, Em Diferentes Condições De pH, Sem E Com Suplementação De Cálcio.....	36
Figura 20 – Percentagens De Recuperação De Cálcio Através De Precipitação Nas Amostras L E Osm, Em Diferentes Condições De pH, Sem E Com Suplementação De Cálcio	37
Figura 21 – Percentagens De Recuperação De Magnésio Através De Precipitação Nas Amostras L E Osm, Em Diferentes Condições De pH, Sem E Com Suplementação De Cálcio.....	37

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Elementos Resultantes Da Degradação De Rsu (Levy & Cabeças, 2006)	10
Tabela 2 – Valores Típicos Dos Parâmetros Físico-Químicos Em Lixiviados De Aterros Consoante A Idade (Tchobanoglous, 1993; Kurniawan, 2010)	11
Tabela 3– Identificação Das Amostras Recolhidas.....	23
Tabela 4 – Gama De Análise E Limites De Detecção Dos Metais Analisados	27
Tabela 5– Parâmetros Gerais Medidos No Local De Recolha	31
Tabela 6– Caracterização Da Matéria Orgânica E Sst	32
Tabela 7 - Concentração De Metais Dissolvidos Nas Amostras	33
Tabela 8 – Concentrações De Fósforo Total, Ortofosfato (Dissolvido) E Azoto Total Nas Amostras	34
Tabela 9– Variação Da Concentração De Nutrientes Nos Ensaios De Precipitação	36
Tabela 10– Massas Dos Precipitados.....	39

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objetivos

Os avanços tecnológicos e o rápido crescimento demográfico levaram a um consumo desmedido de produtos de durabilidade limitada, o que associado à inexistência de um encaminhamento correto e à falta de informação da população, originou a deposição de aglomerados de resíduos em áreas baldias amplas.

Perante a falta de soluções para o controlo da deposição de resíduos, surgiu a gestão de resíduos sólidos. Inicialmente, esta baseava-se numa recolha indiferenciada e consequente deposição em lixeiras ou aterros controlados (Martinho, 1999). Apesar da deposição em aterro controlado ser uma medida económica e muito utilizada, esta não vai de encontro à valorização de resíduos e dos seus subprodutos.

O modelo económico que tem vigorado é baseado na conversão de recursos em resíduos através da atividade produtiva, ou seja, numa economia linear de extração, produção e eliminação. Perante a escassez de recursos e com a tendência do aumento populacional, existe a necessidade de uma alternativa mais sustentável e económica. Devido à sua relevância em termos ambientais, económicos e sociais, os resíduos tornaram-se uma prioridade da política europeia e nacional, colocando-se no centro de uma “Economia Verde”, visando uma gestão mais eficiente dos recursos naturais, redução dos impactes ambientais associados à sua utilização, criação de oportunidades de negócio e valor acrescentado e promoção de postos de trabalho (PERSU 2020).

Surgem assim movimentos em direção a um novo modelo económico que funciona em circuitos fechados, fazendo uma mudança de paradigma para uma economia circular. O foco principal é a manutenção de valor dos produtos e materiais/recursos durante o período máximo possível através de múltiplas estratégias combinadas, nomeadamente (Korhonen et al., 2018):

- Novos modelos de negócio e desmaterialização;
- Extensão de ciclo de vida;
- Simbiose industrial;
- Valorização de subprodutos e resíduos;
- Eco-conceção e Eco-eficiência;
- Sensibilidade e envolvimento social.

Tendo no ano de 2017 sido depositadas em aterro 1 milhão de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) em Portugal e indo de encontro a este plano estratégico, surge a necessidade de se desenvolverem formas de enquadrar os resíduos na economia circular. A extração de elementos valorizáveis dos lixiviados provenientes de aterros é um método indireto da valorização destes resíduos.

Propõe-se neste trabalho um estudo de avaliação do potencial de valorização dos lixiviados gerados nos estabelecimentos da LIPOR com os seguintes objetivos:

1. Identificação dos pontos geradores de lixiviados na entidade de acolhimento;
2. Análise dos fluxos de lixiviados;
3. Seleção dos pontos de amostragem;
4. Caracterização físico-química das amostras recolhidas;
5. Ensaio de precipitação com vista à recuperação de fosfatos;
6. Avaliação das características dos ensaios de valorização.

1.2 Entidade de Acolhimento

A 12 de novembro de 1982 foi constituída a LIPOR, Serviço Intermunicipalizado de Tratamento de Lixo da Região Porto, como associação de Municípios, englobando os municípios de Espinho, Gondomar, Maia, Porto e Valongo, tendo posteriormente abrangido os municípios de Matosinhos, Vila do Conde e Póvoa do Varzim, como consta na Figura 1.

A LIPOR desenvolveu uma estratégia integrada de valorização, tratamento e confinamento dos RSU, baseada em três instalações principais com diferentes âmbitos – uma Central de Valorização Multimaterial (CVM), uma Central de Valorização Orgânica (CVO) e uma Central de Valorização Energética (CVE) - complementadas por um Aterro Sanitário para receção dos rejeitados e de resíduos previamente preparados, estando na Fig. 1 descrita a sua localização, funcionamento e capacidade instalada (Lipor.pt).

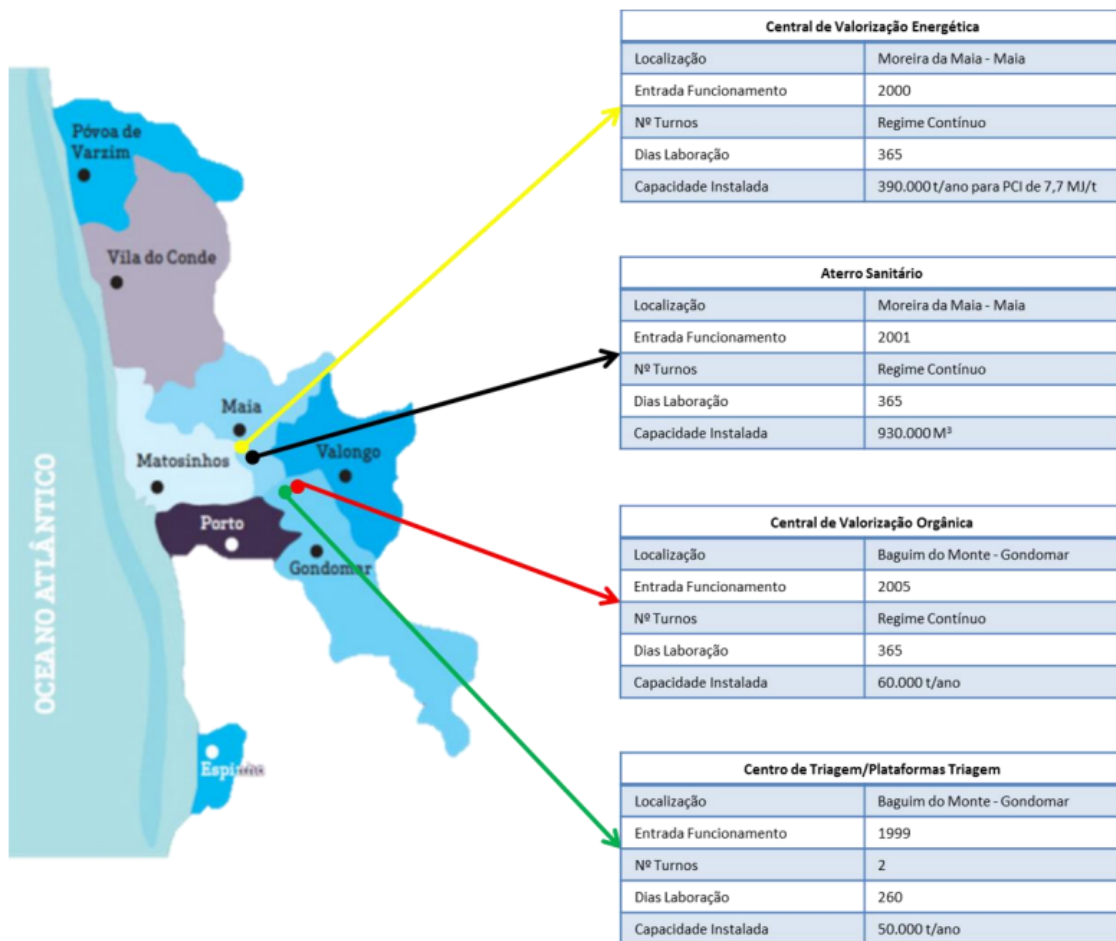


Figura 1 – Área de ação da LIPOR e identificação das instalações (Lipor.pt)

Focada na perspetiva de um futuro com melhor qualidade de vida, ao longo dos anos, a LIPOR tem vindo a fomentar relações institucionais com diversas entidades nacionais no sentido de realizar um trabalho participado e ao nível dos padrões europeus, tanto na área de gestão de resíduos bem como no empreendimento de soluções inovadoras na gestão de recursos e na criação de valor. Para a estratégia de inovação surgiu a Unidade de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (UIDI) baseada em processos transversais na organização.

Na Fig. 2 é apresentado o organograma da instituição LIPOR.

Avaliação do potencial de valorização de lixiviados da LIPOR

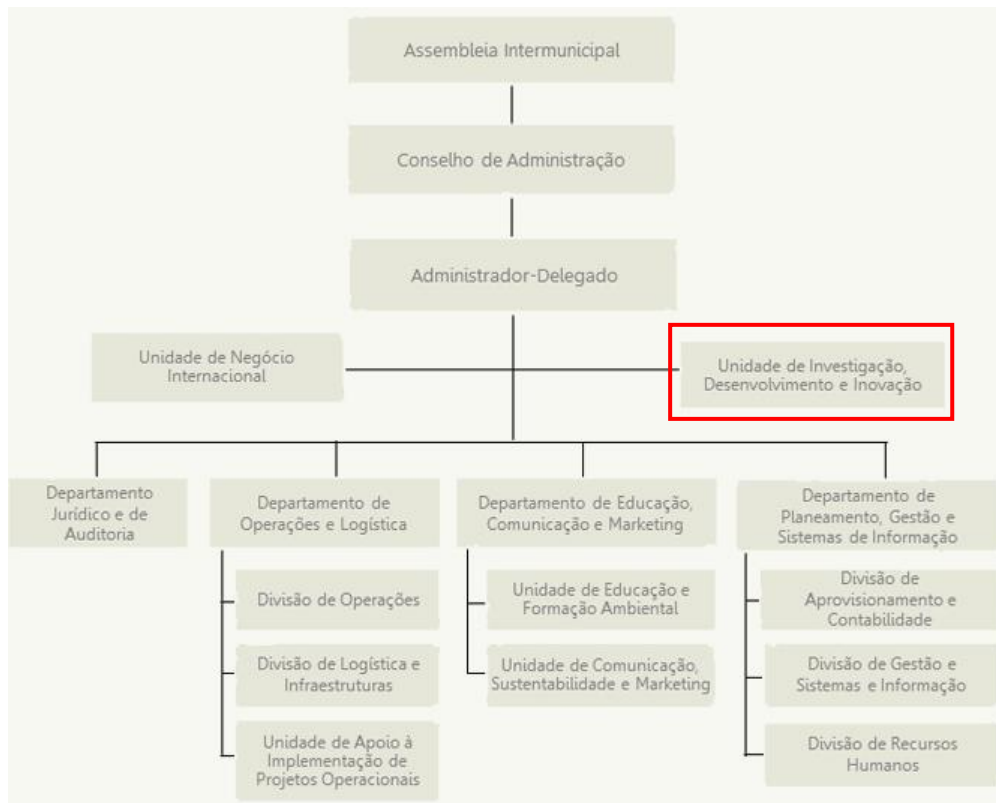


Figura 2 – Organograma da organização LIPOR (Lipor.pt)

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Princípios dos processos em Aterro

No final do séc. XX, o Governo Português aprovou o primeiro Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), no qual foi estabelecida a implementação de um conjunto de ações para garantia da proteção ambiental e da saúde humana, através do uso de processos, tecnologias e infraestruturas adequadas. Uma dessas medidas foi o encerramento de todas as lixeiras existentes a nível nacional, tendo sido promovida a criação de unidades de recuperação e deposição de resíduos bem como de sistemas multimunicipais e intermunicipais para uma gestão integrada de resíduos. Apesar da deposição em aterro se encontrar como última solução desta gestão integrada dos resíduos, atualmente a sua utilização como destino final de resíduos é ainda necessária, pois independentemente do tratamento, existem sempre subprodutos para confinamento (Levy & Cabeças, 2006).

Segundo o Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, aterro é definido como “a instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural, incluindo: i) As instalações de eliminação internas, considerando-se como tal os aterros onde o produtor de resíduos efetua a sua própria eliminação de resíduos no local de produção; ii) Uma instalação permanente, considerando-se como tal a que tiver uma vida útil superior a um ano, usada para armazenagem temporária”.

De modo a evitar danos à saúde pública e minimizar os impactos ambientais, o aterro proporciona um confinamento seguro através de critérios de engenharia e normas operacionais específicas. Nestes critérios incluem-se os sistemas de drenagem periférica e superficial para as águas da chuva, drenagem de fundo para recolha de lixiviados e drenagem e queima de biogás (Bidone & Povinelli, 1999). Após o confinamento dos resíduos, é necessário proceder à monitorização do aterro durante um período mínimo de 20 a 30 anos, sendo que para regiões frias este prazo é prolongado para 50 a 70 anos (Levy & Cabeças, 2006).

2.1.1 Constituição de um Aterro

O Decreto-Lei nº183/2009, de 10 de Agosto, determina o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro em Portugal e os requisitos gerais a observar na conceção, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, incluindo as características técnicas específicas para cada classe de aterros. Estão ainda dispostos os requisitos para o requerimento

da licença, e as entidades licenciadoras, sendo ainda necessário uma articulação com o regime jurídico de urbanização e edificação e posterior aprovação da localização do aterro.

2.1.1.1 Localização

De forma a tornar inexistentes quaisquer riscos para o ambiente e saúde pública, a localização de um aterro deverá ter em consideração os seguintes aspetos:

- Distância do perímetro do local em relação às áreas residenciais e recreativas, cursos de água, massas de água e outras zonas agrícolas e urbanas, bem como património natural e cultural existentes;
- Existência de águas subterrâneas, costeiras ou áreas protegidas;
- Condições geológicas e hidrogeológicas locais e da zona envolvente;

Riscos de desastres naturais (cheias, aluimentos, desabamentos, avalanches, etc.)

2.1.1.2 Controlo de emissões e monitorização

Durante a construção e operação do aterro, devem ser garantidas as condições necessárias à manutenção da qualidade do ar, solo e águas envolventes. Os aterros para resíduos não perigosos devem estar munidos de um sistema de proteção ambiental passivo, constituído por uma formação geológica de baixa permeabilidade (coeficiente de permeabilidade $\leq 1 \times 10^{-9}$ m/s) e de espessura adequada (≥ 1 m), impedindo qualquer potencial risco para o solo da fundação e águas subterrâneas (Decreto-Lei nº183/2009). No caso destas condições não serem satisfeitas, a barreira deve ser complementada de forma artificial por meios e materiais que assegurem uma proteção equivalente.

Em adição, para todos os aterros (exceto de inertes) deve existir um sistema de proteção ambiental ativo de monitorização sobrejacente ao passivo, constituído por:

- Barreira de impermeabilização artificial;
- Sistema de drenagem de águas pluviais;
- Sistema de captação, drenagem e recolha de lixiviados;
- Sistema de captação, drenagem e tratamento de biogás.

2.1.1.3 Estabilidade

No sentido de se evitarem deslizamentos ou derrubamentos, os resíduos devem ser dispostos de modo a que se assegure a estabilidade das massas de resíduos e das estruturas

associadas. Deve também ser garantida a estabilidade do substrato geológico minimizando-se o risco de danificação das barreiras artificiais construídas.

2.1.1.4 Selagem

Quando é alcançada a capacidade máxima do aterro, são necessários o seu encerramento e integração paisagística. Aplica-se um sistema de selagem que visa uma minimização de riscos e efeitos associados às atividades do aterro, e é instalado e colocado em operação um sistema de monitorização (durante um período mínimo de 30 anos). O sistema de selagem é normalmente constituído por 5 camadas colocadas na seguinte ordem:

- Camada de drenagem de gases;
- Camada de impermeabilização artificial, evitando infiltrações das águas pluviais e servindo de barreira de odor;
- Camada de drenagem de água com espessura superior a 0,5 m;
- Camada mineral impermeável isenta de calcário, separando o solo da cobertura da camada de drenagem;
- Cobertura com vegetação de espessura mínima de 1 m, reduzindo infiltrações, erosão do vento e melhorando a estabilidade das encostas.

Na Fig. 3 observa-se as diferentes fases de vida de um aterro, desde a sua construção ao seu encerramento.

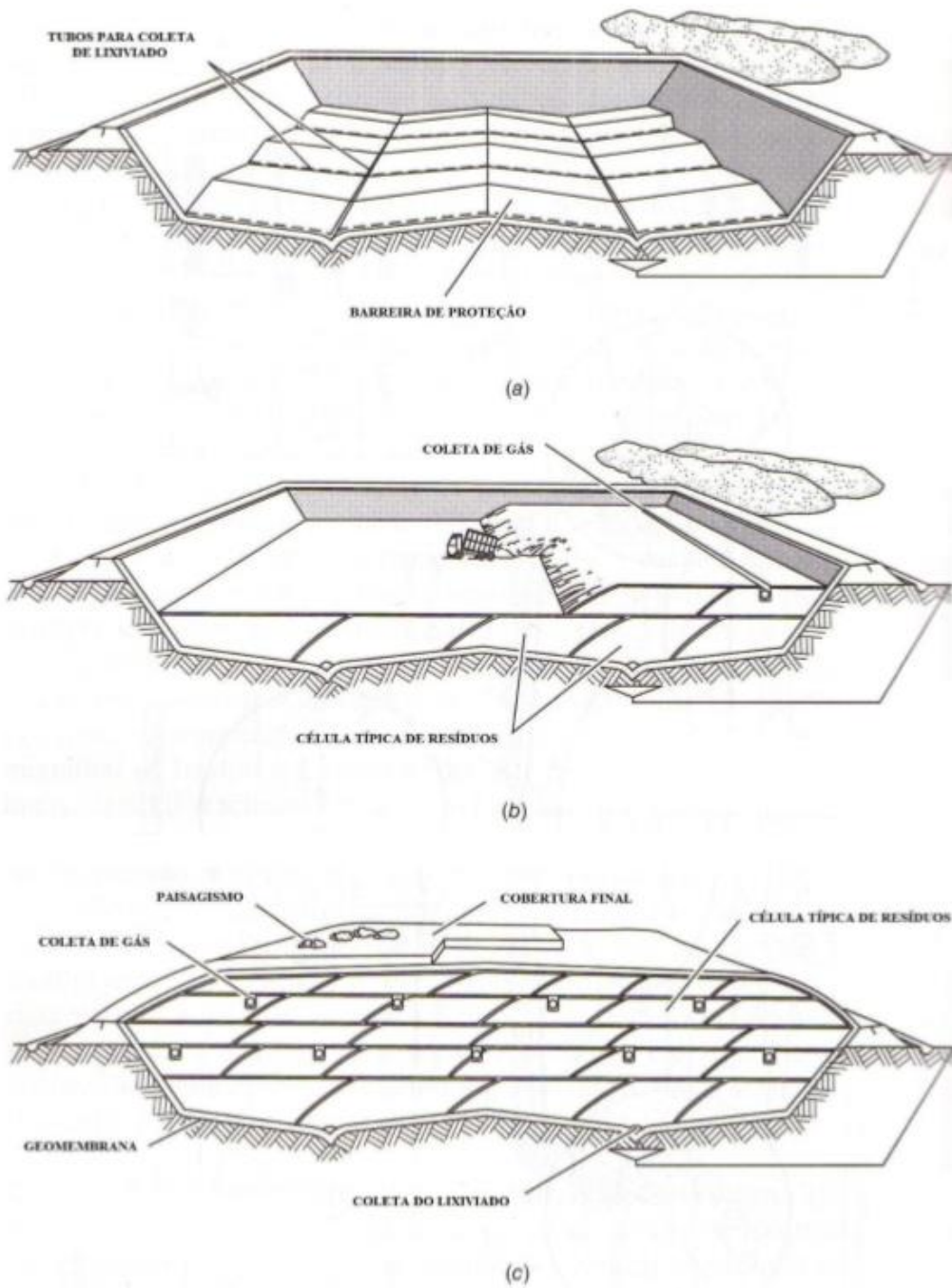


Figura 3 – Desenvolvimento de um aterro: (a) escavação e instalação; (b) deposição de resíduos; (c) encerramento (Tchobanoglous et al (1993))

2.1.2 Drenagem de Lixiviados e Extração de Biogás

Segundo o Decreto-Lei n.º183/2009, lixiviados são “os líquidos que percolam através dos resíduos depositados e que efluem de um aterro ou nele estão contidos” enquanto biogás é “o gás produzido pela biodegradação anaeróbia da matéria orgânica”.

A migração de biogás dá-se através de um adequado sistema de drenagem, constituído por drenos verticais colocados em pontos estratégicos do aterro. Estes atravessam o aterro desde o solo até à superfície e são constituídos por tubos perfurados de betão ou policloreto de vinil (PVC), estando acoplados a um queimador e, no caso de existir valorização energética, a um depósito de biogás (Leite, 1991).

A drenagem de lixiviados consiste no escoamento gravítico das águas através de uma camada de material inerte com alta permeabilidade situada na base do aterro. O lixiviado é conduzido para um tanque de armazenamento por tubos do mesmo material dos do biogás, sendo posteriormente tratado (Ramke, 2008).

2.2 Lixiviados em Aterro

2.2.1 Geração de Lixiviados

No interior de um aterro geram-se efluentes residuais líquidos e gasosos por meio de diversas reações físico-químicas que degradam os resíduos depositados. Na sequência de eventos de precipitação ocorrem infiltrações na cobertura do aterro, havendo arrastamento dos efluentes líquidos e formando-se um lixiviado normalmente de cor escura, com mau cheiro e com elevada concentração de contaminantes (El-Fadel et al., 1997).

Os lixiviados podem ser entendidos como uma solução aquosa constituída por 4 grupos de compostos (Yao, 2013):

1. Matéria orgânica dissolvida (ácidos gordos voláteis e substâncias húmicas);
2. Elementos inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} e HCO_3^-);
3. Metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+});
4. Compostos orgânicos xenobióticos (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, etc.)

Na Tabela 1 encontram-se alguns tipos de resíduos sólidos depositados nos aterros sanitários de RSU e alguns dos elementos resultantes da sua decomposição.

Tabela 1 – Elementos resultantes da degradação de RSU (Levy & Cabeças, 2006)

Resíduos	Elementos gerados
Madeira	ácidos orgânicos, aldeídos, azoto amoniacal, cetonas, dióxido de carbono, fenol, nitratos, nitritos
Matérias vegetais	ácidos orgânicos, aldeídos, azoto amoniacal, carbonatos, cetonas, dióxido de carbono, fenol, fosfatos, nitratos, nitritos, sulfatos
Metais	bicarbonatos de ferro, cálcio ou magnésio, dióxido de carbono, óxidos de cobre, estanho ou zinco (em meio ácido), sulfatos de cálcio ou magnésio, chumbo, alumínio, cádmio
Papel	ácidos orgânicos, aldeídos, azoto amoniacal, dióxido de carbono, fenol, nitratos, nitritos
Têxteis	ácidos orgânicos, aldeídos, azoto amoniacal, cetonas, dióxido de carbono, fosfatos, nitratos, nitritos, sulfatos.

2.2.2 Fatores que influenciam a composição do lixiviado

A composição de um lixiviado apresenta uma alta variabilidade, estando dependente de diversos fatores, como o tipo de resíduos confinados (Tabela 1) e como foram processados, a idade e profundidade de deposição, a quantidade de água disponível, a concepção e o modo de operação do aterro (Yao, 2013).

Estudos comprovam que um aterro apresenta quatro fases de vida nas quais a composição química dos lixiviados varia (Levy & Cabeças, 2006):

1. Fase aeróbia onde ocorre a metabolização da matéria orgânica;

2. Fase ácida onde as concentrações de contaminantes aumentam devido à libertação de NH_4^+ e da formação de matéria orgânica dissolvida;
3. Fase metanogénica em que se produz gás metano por bactérias metanogénicas que metabolizam os ácidos gordos voláteis. Ocorre uma redução significativa da matéria orgânica dissolvida e as concentrações de metais já são bastante baixas devido à ocorrência de processos atenuantes como a sorção e a precipitação;
4. Fase de estabilização da massa de resíduos reduzindo-se a atividade bacteriana e, conseqüentemente, a produção de metano decai para um nível que permite o surgimento de azoto. Concentrações mais elevadas de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.

Na Tabela 2 apresentam-se valores típicos para os parâmetros físico-químicos usualmente avaliados nos lixiviados provenientes de aterros.

Tabela 2 – Valores típicos dos parâmetros físico-químicos em lixiviados de aterros consoante a idade (Tchobanoglous, 1993; Kurniawan, 2010)

Parâmetro	Aterro com idade <2 anos	Aterro com idade >10 anos
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5) (mg O_2 /L)	2000-30000	20-1000
Carbono orgânico total (COT) (mg/L)	1500-20000	80-160
Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (mg/L)	3000-60000	5000-20000
Sólidos suspensos totais (SST) (mg/L)	200-2000	100-400
N orgânico (mg/L)	10-800	80-120
N amoniacal (mg/L)	500-2000	400-5000
Nitratos (mg/L)	5-40	5-10
Fósforo Total (mg/L)	5-100	5-10
Ortofósforos (mg P/L)	4-80	4-8
pH	4,5-6,5	7,5-9,0
Cálcio (mg/L)	200-3000	100-400
Magnésio (mg/L)	50-1500	50-200
Potássio (mg/L)	200-1000	50-400
Sódio (mg/L)	200-2500	100-200
Cloretos (mg/L)	200-3000	100-400
Sulfatos (mg/L)	50-1000	20-50
Ferro Total (mg/L)	50-1200	20-200
Metais Pesados (mg/L)	<2	>2

2.3 Fósforo

2.3.1 Fosfato na Água

Em águas e águas residuais o fósforo está presente na forma de ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico e é proveniente das atividades mineiras, industriais e agrícolas bem como descargas de esgotos. Os fosfatos molecularmente desidratados (polifosfatos), aquando em soluções aquosas, sofrem uma hidrólise gradual revertendo-se à sua forma original de ortofosfatos (PO_4^{3-}). Usualmente, as formas mais comuns, em soluções aquosas com pH próximo da neutralidade, são o hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) e o dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-). A forma química e a carga iónica dos ortofosfatos varia com o pH de acordo com os seus valores de pK_a sendo estes: $\text{pK}_1=2,15$; $\text{pK}_2=7,20$; $\text{pK}_3=12,33$ (Loganathan et al.,2014).

O fósforo um nutriente essencial para o metabolismo de todas as formas de vida. No entanto, em elevadas quantidades numa água propicia a eutrofização, ou seja, o crescimento excessivo de microrganismos fotossintéticos aquáticos, aumentando significativamente o consumo do oxigénio dissolvido na água. Por este motivo, é essencial utilizarem-se técnicas eficazes na remoção de fosfatos de águas residuais antes da sua descarga em cursos de água (Yao, 2011).

O fósforo provém maioritariamente da mineração da rocha de fosfato, ou seja, de uma fonte não renovável. Através da exploração intensa para o fabrico de fertilizantes e corretivos agrícolas, prevê-se estar esgotada dentro de 1 século. Atualmente visto como um poluente nas águas, através de métodos eficientes e económicos de recuperação do fósforo este cenário poderá mudar para um em que seja visto como um recurso valioso, satisfazendo assim a sua procura (Loganathan et al, 2014).

Os compostos de fósforo têm diversas aplicações como a elaboração de fertilizantes e corretivos agrícolas, a produção de inseticidas e detergentes e a aplicação em sistemas de refrigeração industriais.

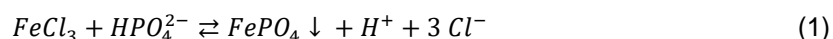
2.3.2 Remoção e Recuperação de Fosfato por Precipitação

Antes do desenvolvimento das tecnologias biológicas de remoção de fósforo, a precipitação química era o método convencional (Davis, 2011). Atualmente, em situações de restrições económicas e em áreas de trabalho de dimensões reduzidas este ainda é o processo adotado. A precipitação química apresenta ainda um papel preponderante como metodologia de recurso nos casos em que a remoção biológica de fósforo por si só não é suficiente para se

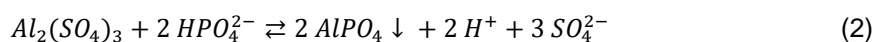
atingir as condições propostas, pois as capacidades de remoção deste último método têm alta sensibilidade perante variações nos parâmetros e caudais do efluente (Yao et al., 2011).

A precipitação química do fósforo pode ocorrer na presença de cloreto de ferro ou sulfato de alumínio, sendo o pH ótimo entre 5,5 e 7, e com hidróxido de cálcio numa gama de pH entre 8 e 12 (Davis, 2011). As reações de precipitação encontram-se dispostas nas equações abaixo.

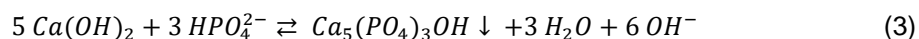
Cloreto de ferro:



Sulfato de alumínio:



Hidróxido de cálcio:

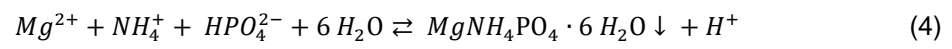


Como se observa na equação 3, a reação de precipitação com hidróxido de cálcio origina hidroxiapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$). A hidroxiapatite possui baixa solubilidade com a água, alta capacidade de adsorção e estabilidade sob condições de oxidação e redução, sendo o principal constituinte mineral dos ossos e dentes.

A hidroxiapatite sintética, devido à sua excelente biocompatibilidade, bioatividade, osteocondutividade e propriedades não inflamatórias e não tóxicas apresenta aplicações industriais, particularmente preponderantes na área da saúde como substituto ósseo e dentário (Fragal et al, 2016). Em termos ambientais, pode ser aplicada como um adsorvente na remoção de metais pesados de solos e águas (Yan et al, 2014) ou servir de reserva de fósforo e de cálcio para organismos vivos (Guastaldi & Aparecida, 2010).

Uma outra estratégia que pode ser considerada na remoção e recuperação de nutrientes a partir de diferentes tipologias de efluentes é a precipitação sob a forma de estruvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Devido ao seu bom rendimento e simplicidade processual em condições adequadas de pH e razões molares favoráveis, é possível recuperar-se fósforo através deste método (Bhuiyan et al., 2008). Por conter azoto, para além de fósforo, apresenta elevado valor na aplicação da indústria de fertilizantes, uma vez que a necessidade global de compostos agrícolas azotados está em constante crescimento (Uludag-Demire et al., 2005).

A reação de precipitação da estruvite é apresentada na equação 4:



3 Caso de Estudo

3.1 Gestão de resíduos na LIPOR

A LIPOR - Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto apresenta dois pólos, situando-se o Pólo I em Baguim do Monte (Gondomar) e o Pólo II em Moreira da Maia (Maia). As respetivas imagens de satélite podem ser observadas nas Figuras 4 e 5, com os principais pontos de interesse assinalados:

- Parque Aventura;
- A1 (Tanque Sul do Aterro Selado, Parque Aventura);
- A2 (Tanque Oeste Aterro Selado, Parque Aventura);
- PV (Parque de Verdes);
- CVO (Central de Valorização Orgânica);
- CVM (Central de Valorização Multimaterial);
- RVC (plataforma de Resíduos Verdes de Cemitério);
- Alvéolo Norte e Alvéolo Sul do aterro sanitário ativo;
- CVE (Central de Valorização Energética);
- L (Lagoa de Homogeneização);
- OSM (Tratamento por Osmose Inversa).

No núcleo de Gondomar localizam-se os Centros de Valorização Multimaterial e Valorização Orgânica. O primeiro é um centro de triagem com uma capacidade de tratamento de 50 000 t/ano, sendo uma unidade que visa realizar uma triagem mais fina dos materiais provenientes de circuitos de recolha seletiva de RSU, enviando-os posteriormente para as entidades de reciclagem e de valorização de materiais. A Central de Valorização Orgânica tem uma capacidade de valorização de 60 000 t/ano de matéria orgânica proveniente da recolha seletiva de resíduos biodegradáveis, que após compostagem originam cerca de 15 000 t/ano de um corretivo orgânico agrícola comercializado pela LIPOR (*Nutrimais*). Em complemento a esta unidade existem duas instalações de encaminhamento de resíduos, sendo o Parque de Verdes (PV) o destino de resíduos provenientes essencialmente da manutenção de jardins públicos e privados tais como relvas, troncos e plantas e a plataforma de triagem de Resíduos Verdes de Cemitérios (RVC) o destino de todos os resíduos verdes provenientes de cemitérios.

Decorrente do projeto de selagem, recuperação e valorização ambiental do antigo aterro sanitário de Gondomar, surgiu o Parque Aventura. Este é um espaço completamente verde, provido de biodiversidade atuando também como um espaço lúdico, de lazer e formação

acessível a toda a população. Todavia, ainda se encontra sob monitorização existindo recolha de lixiviados.

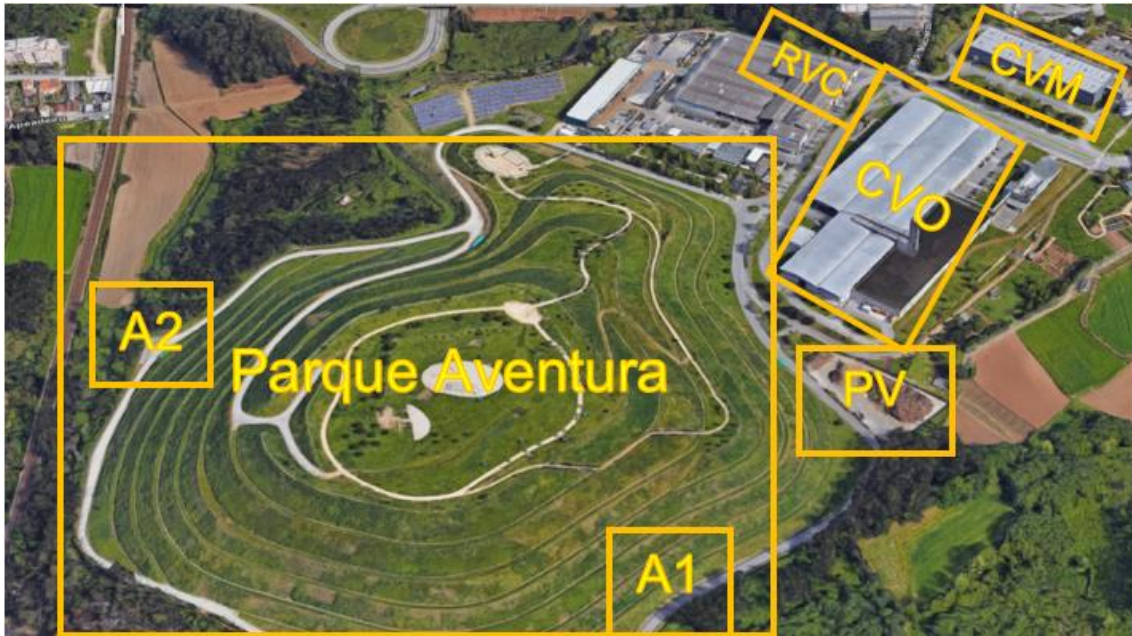


Figura 4 – Vista de satélite da LIPOR I (Gondomar)

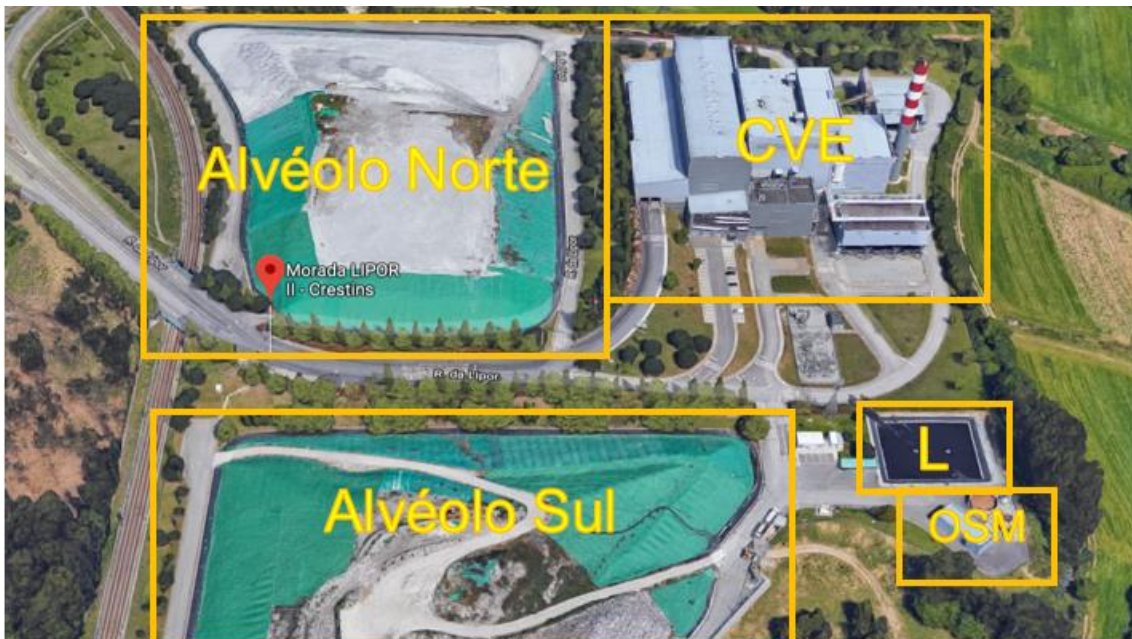


Figura 5 – Vista de satélite da LIPOR II (Maia)

No núcleo da Maia (Fig. 5) encontram-se a Central de Valorização Energética e o Confinamento Técnico (Aterro). Da fração de resíduos que não tenha possibilidade de valorização orgânica e reciclagem, dá-se a sua valorização na forma de energia elétrica em duas linhas de tratamento em funcionamento contínuo e automático, tendo uma capacidade de tratamento de 380 000 t/ano de resíduos. São gerados uma média de 170 000 MWh/ano, sendo que 90% desta energia é fornecida à rede pública.

O confinamento técnico em aterro é uma medida imprescindível funcionando como o fim do ciclo da gestão integrada de resíduos que não obtiveram forma de valorização na LIPOR. O aterro é constituído por um alvéolo Norte (devidamente encerrado e impermeabilizado) onde previamente decorria a deposição das escórias e cinzas inertizadas resultantes da CVE e um alvéolo Sul onde se dá a deposição dos RSU que pelas suas características não são valorizáveis na CVE.

3.2 Geração de Lixiviados na LIPOR

Atendendo que a LIPOR dispõe de 2 aterros, um em cada Pólo, definem-se 2 grandes pontos geradores de lixiviados.

O Parque Aventura (Fig. 6) tem 2 sistemas de drenagem com tanques de deposição distintos (Fig. 7). O tanque situado a Oeste do aterro tem um volume de 150 m³ e recolhe um lixiviado proveniente da base do aterro em que a deposição de RSU não foi controlada, enquanto que num tanque com o mesmo volume e situado a Sul, é recolhido um lixiviado da parte superior do aterro onde se deu uma deposição controlada dos RSU. No ano de 2017 foram transportados 11 000 m³ de águas percolantes para tratamento, provenientes do Parque Aventura.

O aterro da Maia apresenta também 2 sistemas de drenagem de lixiviados (um para cada alvéolo) mas, neste caso, a descarga dá-se num mesmo ponto, uma Lagoa de Homogeneização com arejamento (Fig. 8).



Figura 6 – Parque Aventura



Figura 7 – Depósitos Sul (esquerda) e Oeste (direita) do Parque Aventura



Figura 8 – Lagoa de Homogeneização

No Parque de Verdes (Fig.9) e na Plataforma de RVC (Fig.10) há também geração de águas lixiviantes com elevado teor de matéria orgânica. Estes efluentes são transportados para uma ETAR ou para tratamento no Pólo II (Maia), sendo descarregados na Lagoa de Homogeneização com Arejamento. Em 2017 foram transportados 150 m³ e 25 m³ de cada uma das águas lixiviantes geradas pelo PV e pela plataforma de RVC, respetivamente.



Figura 9 - Parque de Verdes



Figura 10 – Plataforma de RVC

3.3 Tratamento de lixiviados na LIPOR

A LIPOR, no seu Pólo II (Maia) dispõe de uma estação de tratamento de águas lixivantes, com capacidade de tratamento diário de 35 m³. O processo é constituído por uma lagoa de homogeneização, tratamento biológico e tratamento físico, observando-se na Fig. 11 um esquema do tratamento.

Além da deposição dos lixiviados do aterro provenientes do acesso direto à lagoa por parte sistema de drenagem, as águas lixivantes do Pólo I (Gondomar) (PV, RVC e aterro) são para aqui transportadas para tratamento. A lagoa tem capacidade máxima de 2 600 m³ e contém 2 arejadores superficiais de funcionamento periódico.

Para a eliminação da matéria orgânica e remoção de azoto amoniacal, à saída da lagoa ocorre um processo de tratamento biológico em tanques de nitrificação/desnitrificação com recirculação. De seguida, o sobrenadante tratado no tanque de nitrificação passa por um sistema de ultrafiltração para remoção dos sólidos suspensos.

O processo inclui, por fim, uma unidade de osmose inversa. Nesta operação é aplicada uma pressão sobre a água concentrada, forçando a sua passagem por uma membrana semipermeável (Azevedo, 2002). A água permeada apresenta-se com uma concentração de sais bastante inferior e com qualidade para ser descarregada diretamente no rio Leça. O concentrado rico em iões retido na membrana da osmose é descarregado para um tanque e representa 20 a 30% do efluente total tratado. Este subproduto é recirculado no processo ou depositado no alvéolo Sul do aterro.

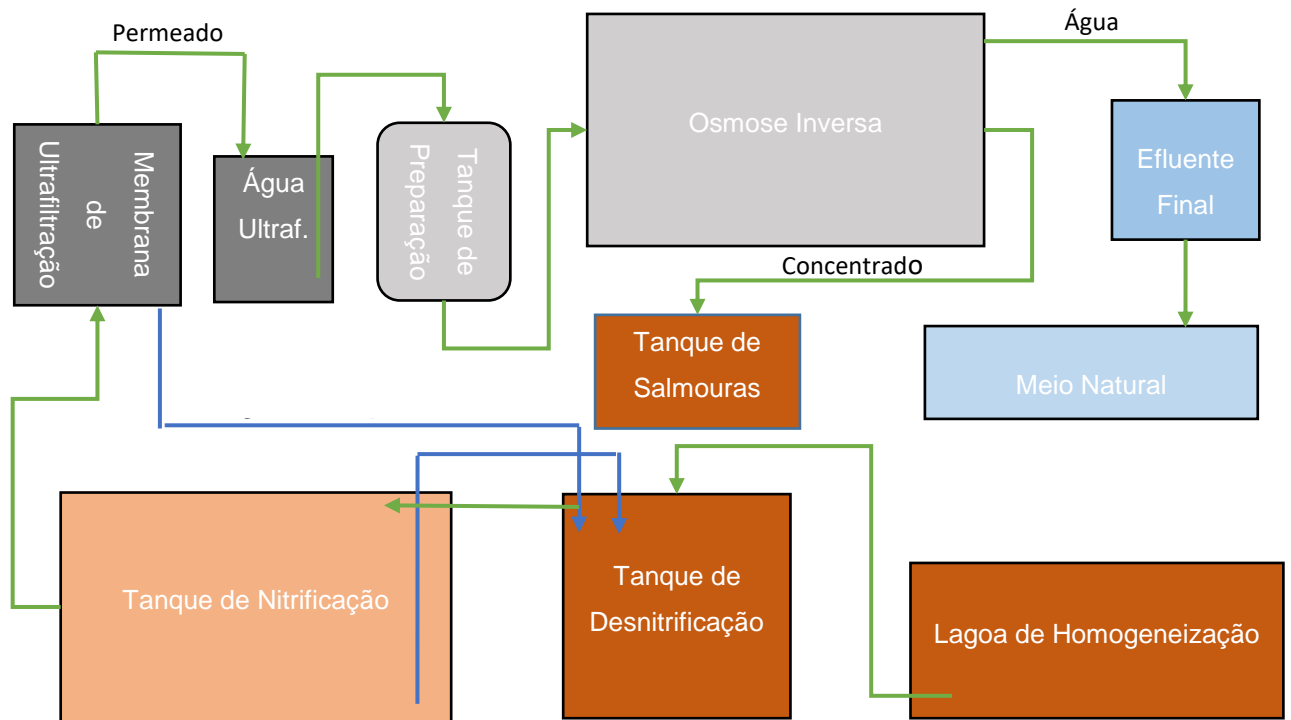


Figura 11 – Processo de tratamento por osmose inversa

3.4 Seleção de pontos de amostragem

A amostragem teve por objetivo a caracterização do máximo de fluxos de lixiviados e suas correntes derivadas de tratamento com vista a identificar as que apresentam maior potencial para a recuperação de materiais valorizáveis.

Desta forma, tendo em consideração uma caracterização realizada em anos anteriores por uma empresa privada e os volumes anuais gerados de lixiviados, definiram-se 5 pontos para amostragem como potenciais focos de interesse, assinalados nas Figuras 4 e 5, sendo estes:

- A1 (Tanque Sul do Parque Aventura);
- A2 (Tanque Oeste do Parque Aventura);
- PV (Parque de Verdes);
- L (Lagoa de Homogeneização);
- OSM (Salmouras de Osmose).

As águas lixivantes provenientes dos resíduos de cemitério não foram contempladas na amostragem e caracterização devido ao volume anual ser bastante reduzido (25 m³).

4 Materiais e Métodos

4.1 Amostragem de lixiviados para caracterização

Tal como mencionado na Secção 3.4, selecionaram-se 5 pontos para amostragem de lixiviados e posterior caracterização. Na Tabela 3 encontra-se a designação de cada uma das amostras recolhidas, local e data de amostragem.

Tabela 3– Identificação das amostras recolhidas

Local	Designação	Identificação/Ponto processual	Data de recolha
LIPOR I	A1A	Lixiviado do aterro (Tanque Sul)	12/03/2018
LIPOR I	A2A	Lixiviado do aterro (Tanque Oeste)	12/03/2018
LIPOR I	A1B	Lixiviado do aterro (Tanque Sul)	27/03/2018
LIPOR I	A2B	Lixiviado do aterro (Tanque Oeste)	27/03/2018
LIPOR I	PV1	Lixiviado (Parque de Verdes)	12/03/2018
LIPOR I	PV2	Lixiviado (Parque de Verdes)	27/03/2018
LIPOR II	L	Lixiviados mistos (Lagoa de Homogeneização)	28/03/2018
LIPOR II	OSM	Concentrado da osmose (Tanque de Salmouras)	28/03/2018

As tarefas de campo foram acompanhadas por elementos pertencentes aos quadros da LIPOR. A amostragem foi realizada utilizando recipientes plásticos e transparentes, devidamente lavados, tendo-se recolhido um volume aproximado de 6 L por amostra. Após a caracterização no local, as amostras foram preservadas por congelação (-18°C) até à análise dos restantes parâmetros.

A fim de se obter uma caracterização mais representativa, pretendia-se recolher amostras adicionais do Concentrado da Osmose e da Lagoa, estando planeadas outras datas de recolha para além do dia 28/03/2018. Contudo, problemas técnicos na unidade de osmose inversa da LIPOR II (Maia) levaram a uma paragem do processo durante a maioria do período definido para a colheita de amostras, o que impediu a realização de amostragens adicionais nesses locais.

4.2 Métodos Analíticos

4.2.1 Parâmetros medidos no local

A condutividade e o pH foram medidas diretamente, no local e momento da amostragem, utilizando os medidores portáteis *Hanna Instruments HI 83141* e *HI 8733*, respetivamente.

Os restantes métodos analíticos, bem como os procedimentos experimentais, foram realizados conforme disposto em APHA (1998), em ambiente laboratorial no Departamento de Engenharia Química da FEUP. Sempre que necessário, foram realizadas diluições das amostras com água destilada de forma a respeitar a gama de determinação dos métodos.

4.2.2 Sólidos Suspensos Totais

A determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) baseou-se no método Método n.º 2540 (APHA, 1998). Num filtro de fibra de vidro (1,2 µm de porosidade) previamente lavado e pesado, filtrou-se a vácuo um determinado volume de amostra. Os filtros foram secos numa estufa à temperatura constante de 105 °C durante o período aproximado de 24 h. O aumento na massa do filtro correspondeu aos sólidos suspensos filtrados, que através de um balanço mássico com o volume filtrado permitiu o cálculo da concentração de sólidos suspensos totais.

4.2.3 Matéria orgânica

Determinou-se a carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias (CBO₅) através do método de Winkler (Método n.º 5210, APHA 1998), incubando as amostras diluídas com uma solução nutritiva previamente preparada, de forma a garantir condições ótimas para a atividade biológica, durante um período de 5 dias a 20°C. A solução era constituída por inóculo, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de ferro e sulfato de sódio, adicionando-se alitioureia em cada frasco para inibição da nitrificação. O teor de oxigénio dissolvido foi determinado, no início e no final do período de incubação, por um medidor de oxigénio dissolvido da marca *Crison Oxi 45*, Fig. 12.



Figura 12 – Medidor de O₂ dissolvido



Figura 13 – Espectrofotómetro

Para a determinação da carência química de oxigénio (CQO), utilizou-se o método de refluxo fechado (Método n.º 5220, APHA, 1998) utilizando dicromato como agente oxidante e leitura do crómio trivalente num espectrofotómetro da marca *MERCK NOVA 60*, Fig.13, no comprimento de onda de 420 nm. A gama de determinação foi entre 90-1000 mg/L.

A determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada nas amostras filtradas, através da oxidação catalítica a 680 °C (Método n.º 5310, APHA, 1998) no equipamento *SHIMADZU TOC-L/TNM-L*, Fig. 14.

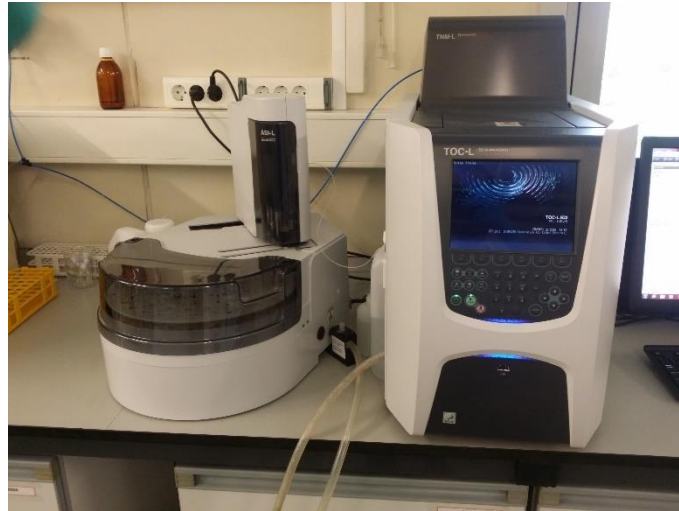


Figura 14 – Analisador de Carbono e Azoto

4.2.4 Nutrientes

O ortofosfato (dissolvido) foi determinado por análise colorimétrica (880 nm, espectrofotómetro da marca *VWR UV-6300PC*, *Fig. 15*), através do método do ácido ascórbico (Método 4500-P E, APHA, 1998), nas amostras previamente filtradas.

O fósforo total foi analisado pelo mesmo método, mas após a digestão a quente da amostra sem filtração com persulfato de amónio (Método 4500-P B, procedimento n.º 5, APHA, 1998), que converteu o fósforo orgânico e particulado em fosfatos.



Figura 15 – Espectrofotómetro UV

4.2.5 Metais

Os metais foram determinados na forma dissolvida (após filtração em membranas de acetato de celulose 0.45 µm de porosidade) e na forma total (após digestão a quente da amostra com 2.5 % (v/v) de HNO₃ concentrado (65%, Merck, p.a.).

Por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) de chama, num equipamento da marca GBC 932 PLUS disposto na Fig. 16, leram-se as concentrações de cádmio, cálcio, chumbo, cobre, crómio, ferro, magnésio e zinco. As concentrações de alumínio, antimónio e arsénio foram determinadas num espectrofotómetro de EAA com atomização eletrotérmica da marca GBC SensAA Dual (Fig. 17) devido às baixas concentrações esperadas para estes elementos e ao limite de deteção menor deste equipamento. As gamas de determinação dos metais bem como os seus limites de deteção encontram-se nas Tabelas 4a) e 4b).

Tabela 4 a) – Gama de análise e limites de deteção dos metais analisados por EAA com atomização por chama

	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
Gama de análise	0,2-1,5	0,1-15	0,2-5	0,2-5	2-15	0,2-1,2
LD	0,1	0,1	0,2	0,2	2	0,2

Tabela 4 b) – Gama de análise e limites de deteção dos metais analisados por EAA com atomização eletrotérmica

	Al (µg/L)	As (µg/L)	Sb (µg/L)
Gama de análise	2-20	3-50	10-100
LD	2	3	3

A determinação do azoto total dissolvido foi realizada por decomposição térmica a 720 °C e deteção por quimiluminescência no analisador SHIMADZU TOC-L/TNM-L.

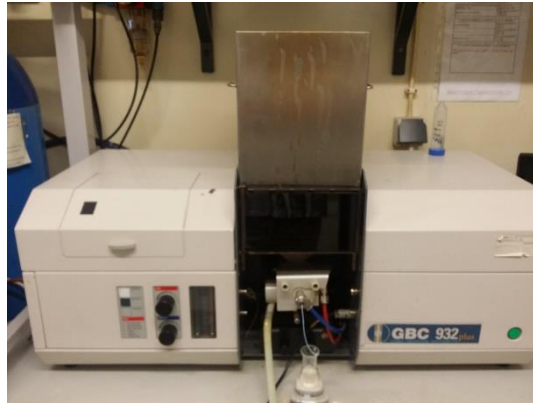


Figura 16 – Espectrofotômetro de Absorção atômica, com atomização por chama



Figura 17– Espectrofotômetro de Absorção atômica, com atomização em câmara de grafite

4.3 Recuperação de Fosfatos

4.3.1 Ensaio de precipitação

O processo escolhido para explorar a possibilidade da recuperação de fósforo foi a precipitação. Prevê-se que o fósforo possa precipitar como sais de cálcio ou magnésio, como dito anteriormente (Capítulo 2.4.1).

O concentrado de Osmose (OSM) e a amostra recolhida na lagoa (L) foram selecionados para o estudo da recuperação de fosfato por precipitação.

Começou-se por realizar ensaios para avaliar o efeito do pH na precipitação, utilizando 100 mL de amostra, ajustando o pH a valores entre 9 e 12 com soluções concentradas de NaOH (p.a.) ($0,1-10 \text{ mol L}^{-1}$) (ensaios realizados em duplicado) e colocando a mistura em agitação, durante um período de 2 horas (agitador orbital *BioSan PSU-10i*, Fig. 18). Decorrido este tempo, procedeu-se à determinação da massa de precipitado, que seguiu um método análogo ao utilizado para os SST, e à análise de Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} dissolvidos no meio aquoso, pelos métodos descritos nas secções 4.2.4 e 4.2.5.

A relação estequiométrica P:Ca necessária para a precipitação da hidroxiapatite é de 3:5 (ou 1:1,7) (equação 3, secção 2.4.1). Sabe-se que a razão molar entre os dois elementos é de grande relevância para a eficiência do processo, sendo normalmente utilizados sais em claro excesso para maximizar a precipitação do fosfato (Davis, 2011). Considerando os valores do fósforo e cálcio obtidos na caracterização dos efluentes e que serão apresentados no capítulo 5.1.2, verificou-se que a quantidade de cálcio disponível excedia o valor estequiométrico. Mesmo assim, e de forma a verificar se ocorriam eventuais melhorias na recuperação de fosfatos a um pH mais baixo, resolveu-se avaliar a suplementação de cálcio na amostra do concentrado de osmose, visto ter sido esta a que apresentou melhores resultados. Para tal, no início da reação, procedeu-se à adição de 37 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas amostras de 100 mL utilizadas nos ensaios. Desta forma, praticamente duplicou-se a razão estequiométrica Ca:P existente no concentrado de Osmose. O efeito desta adição foi avaliado a pH 8, 9 e 10 e os ensaios decorreram seguindo-se a mesma metodologia anteriormente descrita.

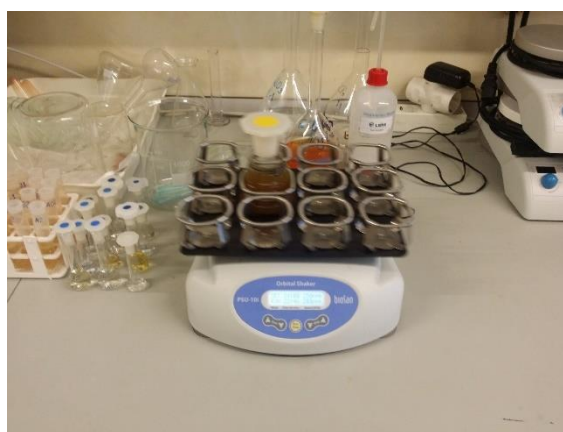


Figura 18 – Agitador orbital

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos lixiviados

5.1.1 Parâmetros gerais

Os resultados relativos à caracterização dos parâmetros gerais das amostras dos lixiviados selecionados encontram-se nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5– Parâmetros gerais medidos no local de recolha

	pH	Condutividade (mS/cm)
A1A	7,2±0,1	14,2±0,1
A1B	7,2±0,1	14,3±0,1
A2A	7,2±0,1	13,7±0,1
A2B	7,1±0,1	13,7±0,1
PV1	7,4±0,1	10,9±0,1
PV2	7,3±0,1	11,4±0,1
OSM	7,8±0,1	50,3±0,1
L	8,5±0,1	17,5±0,1

Como se pode observar, os valores de pH das amostras são bastante semelhantes, apresentando-se entre 7 e 8 (próximo da neutralidade), sendo exceção o caso da lagoa de homogeneização, em que se registou um pH um pouco mais alcalino (8,5). Em relação à condutividade, todos os valores obtidos são significativamente altos. Como esperado, devido à maior concentração iónica, a amostra recolhida no tanque de salmouras da osmose inversa apresenta uma condutividade superior às restantes amostras (50 mS/cm), enquanto as restantes amostras apresentam valores entre 11,4 e 17,5 mS/cm.

Tabela 6– Caracterização da Matéria Orgânica e SST

	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	COT (mg/L)	SST (mg/L)	CQO (mg O ₂ /L)
A1A	<4	145±1	84±4	384±8
A1B	<4	147±1	256±8	420±8
A2A	<10	85±10	156±50	217±7
A2B	<10	139±1	122±20	388±20
PV1	65±2	194±3	74±30	618±8
PV2	114±2	306±20	142±40	1294±90
OSM	8±1	1026±90	74±2	(3,4±0,3)x10 ³
L	31±6	776±30	27±2	(2,1±0,3)x10 ³

Os efluentes provenientes dos 2 tanques de lixiviados do aterro de Gondomar destacam-se ao apresentarem os valores mais baixos para os parâmetros da CBO₅, COT e CQO. Os valores de CBO₅ abaixo do limite de determinação mostram a baixa carga orgânica biodegradável, indo de encontro aos valores esperados de um aterro estabilizado. Em contrapartida, são os que contêm maior concentração de sólidos suspensos totais.

As amostras OSM e L evidenciam-se por apresentarem o COT e a CQO bastante altos, pois a matéria orgânica poderá ter influência negativa no rendimento dos processos de recuperação de material valorizável. Quanto aos resultados do parque de verdes, classificam-se as suas concentrações como médias/altas. Como esperado nas amostras PV, devido ao lixiviado ser proveniente de material vegetal (grande teor de matéria biodegradável), estas apresentam valores de CBO₅ mais elevados que as restantes amostras, entre 65 e 114 mg O₂/L. Contudo, analisando a relação CBO₅/CQO, verifica-se que a biodegradabilidade destes lixiviados é ainda assim bastante baixa (CBO₅/CQO≈0,1), apesar de superior à das restantes amostras. À medida que os lixiviados no Parque de Verdes se vão formando, permanecem armazenados no respetivo tanque, sendo natural que a matéria orgânica se vá biodegradando, o que resulta num menor valor de CBO₅ e numa baixa biodegradabilidade na amostra recolhida. A CBO₅ é mais reduzida nas amostras do aterro, apesar da CQO ser da mesma ordem de grandeza, pois os materiais orgânicos que lixiviam do aterro são menos biodegradáveis.

5.1.2 Materiais valorizáveis

Nas tabelas 7 e 8 estão dispostos os resultados da caracterização em termos de metais, bem como do fósforo e azoto.

Tabela 7 a) - Concentração de metais dissolvidos nas amostras

	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Al (mg/L)
A1A	<0,1	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,1	0,10±0,01
A1B	<0,1	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,1	0,12±0,01
A2A	<0,1	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,1	0,14±0,01
A2B	<0,1	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	<0,1	0,15±0,01
PV1	<0,1	<0,2	0,6±0,2	<0,1	<0,2	<0,1	0,25±0,01
PV2	<0,1	<0,2	1,5±0,2	<0,1	<0,2	<0,1	0,59±0,01
OSM	0,7±0,2	<0,2	1,2±0,2	<0,1	<0,2	0,47±0,05	0,21±0,01
L	<0,1	<0,2	<0,5	<0,1	<0,2	0,36±0,05	0,61±0,01

Tabela 7 b) - Concentração total de metais nas amostras

	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cd (mg/L)	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)	Al (mg/L)
A1A	<0,1	<0,2	9,7±0,6	<0,1	<0,2	<0,1	0,25±0,01
A1B	<0,1	<0,2	7,9±0,7	<0,1	<0,2	<0,1	0,40±0,03
A2A	<0,1	<0,2	6±4	<0,1	<0,2	<0,1	0,41±0,07
A2B	<0,1	<0,2	11±7	<0,1	<0,2	<0,1	0,35±0,01
PV1	<0,1	<0,2	0,9±0,1	<0,1	<0,2	<0,1	0,37±0,01
PV2	<0,1	0,2±0,1	3,4±0,1	<0,1	<0,2	<0,1	1,1±0,3
OSM	1,1±0,1	0,5±0,1	1,3±0,1	<0,1	<0,2	0,7±0,1	0,34±0,01
L	0,8±0,1	0,3±0,1	3,3±0,1	<0,1	<0,2	0,6±0,1	1,0±0,2

Tabela 7 c) Concentração de As e Sb dissolvidos e totais nas amostras

	As (µg/L)	As Total (µg/L)	Sb (µg/L)	Sb Total (µg/L)
A1A	8±1	12±1	<20	<20
A1B	8±1	8±1	<20	<20
A2A	7±1	11±1	<20	<20
A2B	8±1	10±1	<20	<20
PV1	<3	<3	<20	<20
PV2	<3	<3	<20	<20
OSM	48±2	48±2	51±2	82±9
L	12±1	12±1	34±2	36±1

Tabela 8 – Concentrações de Fósforo Total, Ortofosfato (dissolvido) e Azoto Total nas amostras

	P total (mg-P/L)	PO ₄ ³⁻ (mg-P/L)	N total (mg/L)
A1A	4,9±0,1	0,6±0,1	456±10
A1B	6,3±0,1	0,5±0,1	462±10
A2A	0,6±0,1	0,2±0,1	345±7
A2B	0,6±0,1	0,2±0,1	547±11
PV1	4,9±0,1	4,4±0,2	>500
PV2	6,3±0,1	5,8±0,3	>500
OSM	49±3	13,6±0,7	1191±24
L	10,3±0,2	8,2±0,1	1673±34

Como se pode observar nos resultados apresentados, não se verificam concentrações de metais suficientemente elevadas para que se justifique a sua recuperação, estando estas abaixo ou próximos dos limites de deteção dos equipamentos. Os valores de Ferro total são exceção mas, mesmo assim, a sua recuperação não se justifica visto ser um material abundante na natureza.

Pelo contrário, as concentrações de Fósforo total e Fosfatos demonstram uma certa relevância para a sua extração e valorização nos casos das amostras PV1, PV2 e L, apresentando valores entre 5 e 10 mg/L. Para a OSM estes são bastante mais elevados com 49 mg P/L de fósforo total e 13,6 mg P/L de fosfato.

Os valores obtidos na análise do azoto total das amostras PV1 e PV2, nas diluições utilizadas, foram superiores ao limite máximo da gama de aplicação do método. Devido à insuficiência de quantidade de amostra, não foi possível repetição da análise utilizando uma diluição mais adequada, pelo que se apresenta o resultado como acima de 500 mg N/L. Os valores de N total são também bastante elevados em OSM e L, 1191 e 1673 mg/L respetivamente, sendo que se este se encontrar na forma de NH₄⁺ (o que seria provável na amostra recolhida na lagoa) a precipitação de estruvite poderá ser facilitada.

5.1.3 Seleção de efluentes para estudo e propostas

Perante a inexistência de concentrações de metais significativas para estudo, o único parâmetro selecionado para extração e valorização foi o fósforo. Sabendo que os efluentes da LIPOR I (Gondomar) são transportados para a Lagoa de Homogeneização e tendo em conta os resultados mencionados anteriormente, foram escolhidas para os ensaios de precipitação as

amostras L e OSM, correspondentes a recolhas na Lagoa de Homogeneização e no tanque de salmouras da Osmose.

Tomando em conta a caracterização das amostragens nas Tabelas 6, 7 e 8 e comparando com o anexo XVI do Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de Agosto sobre a qualidade das águas destinadas à rega, conclui-se que os lixiviados provenientes do aterro de Gondomar, bem como os do Parque de Verdes apresentam concentrações abaixo dos VMA legislados, para os parâmetros aqui analisados (Matéria Orgânica, pH e condutividade, SST, Nutrientes e Metais). Não cumpre os VMR para a condutividade elétrica e SST. Propõe-se que estas águas possam ser aproveitadas para rega, no entanto carecem de uma monitorização mais completa, nomeadamente incluindo os parâmetros legalmente tabelados, particularmente sulfatos, cloretos selénio e vanádio antes da execução da proposta. Devem estar sujeitas a uma monitorização permanente, já que estas concentrações são variáveis e dependentes das condições pluviométricas. Tal poderia ser feito, por exemplo, através de um sistema de sensores e válvulas controladas, que permitam verificar o cumprimento dos requisitos de qualidade com vista à aplicação na rega.

5.2 Ensaio de Precipitação

O processo escolhido para explorar a possibilidade da recuperação de fósforo foi a precipitação. Prevê-se que o fósforo possa precipitar como sais de cálcio ou magnésio, como dito anteriormente (Capítulo 2.4.1). Desta forma, foram monitorizadas antes e após o tratamento as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} nos ensaios de precipitação. Os resultados referentes às variações das concentrações nos diferentes ensaios encontram-se na Tabela 9. Tendo em vista uma comparação mais clara entre os dados obtidos, representou-se graficamente a percentagem de remoção de cada um destes elementos através da precipitação – Fig. 19-21. Estas percentagens representam a recuperação de fosfato, cálcio e magnésio no precipitado formado.

Tabela 9– Variação da concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} nos ensaios de precipitação

		Concentrações iniciais			Concentrações finais		
		Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg-P/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg-P/L)
OSM	p9				143±3	223±8	4,4±0,1
	pH10				5±1	125±5	1,7±0,1
	pH11				4,0±0,3	84±10	0,4±0,1
	pH12	157±1	236±1	13,6±0,7	6,0±0,5	5,0±0,8	1,8±0,1
	pH8+Ca(OH) ₂				175±5	150±10	3,4±0,1
	pH9+Ca(OH) ₂				15,0±0,3	150±10	1,7±0,1
	pH10+Ca(OH) ₂				7,0±0,5	203±20	6,7±0,1
L	pH9				25,0±0,5	65±7	7,9±0,2
	pH10				23±1	70±1	7,7±0,1
	pH11	66±1	88±1	8,2±0,1	25,0±0,5	70,0±0,5	7,7±0,1
	pH12				23,0±0,5	42±5	8,2±0,1

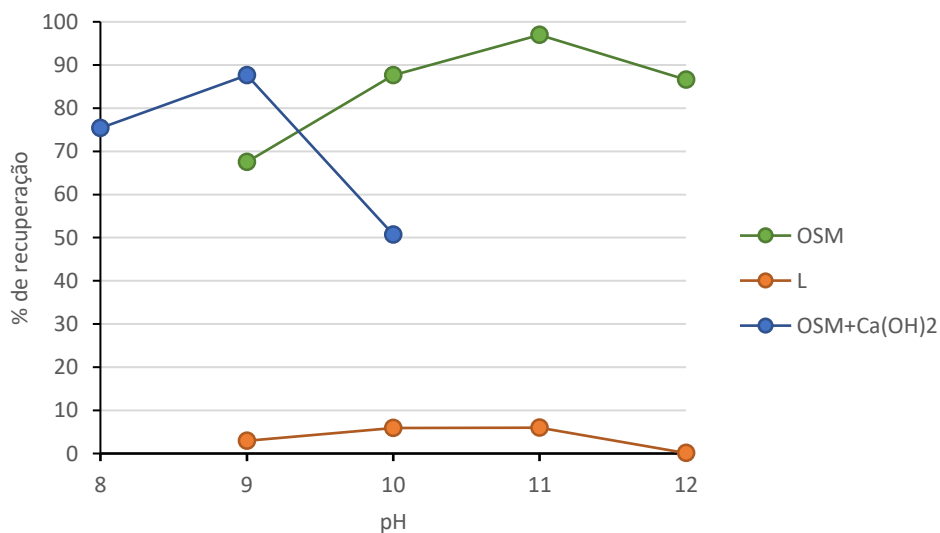


Figura 19 – Percentagens de recuperação de fosfato através de precipitação nas amostras L e OSM, em diferentes condições de pH, sem e com suplementação de cálcio

Avaliação do potencial de valorização de lixiviados da LIPOR

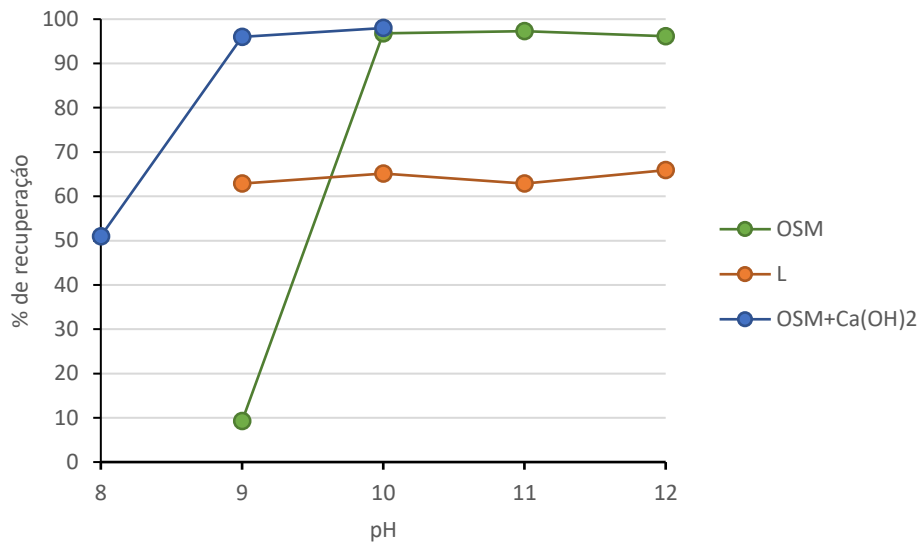


Figura 20 – Percentagens de recuperação de cálcio através de precipitação nas amostras L e OSM, em diferentes condições de pH, sem e com suplementação de cálcio

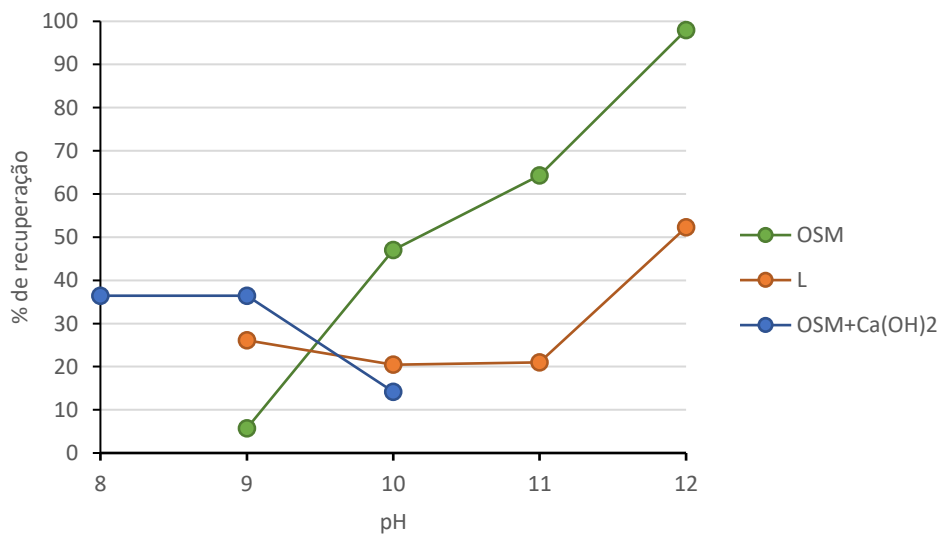


Figura 21 – Percentagens de recuperação de magnésio através de precipitação nas amostras L e OSM, em diferentes condições de pH, sem e com suplementação de cálcio

Atentando na Fig.19, no caso do concentrado obtido na osmose (amostra OSM) verifica-se que a maior eficiência de tratamento (medida pela % de recuperação de fósforo) foi de 97%, tendo sido obtida para pH 11. Acima deste pH verifica-se um decréscimo na recuperação de fósforo (para 87%), podendo ser devido ao favorecimento de reações de precipitação de fósforo (para 87%), podendo ser devido ao favorecimento de reações de precipitação de hidróxidos de cálcio e, particularmente, magnésio, uma vez que a remoção de Mg a pH 12

umenta, tal como pode ser observado na Fig. 21. O pH 9 conduziu a uma menor recuperação de fosfato (68%), sendo ainda assim um valor bastante significativo e que poderá ter interesse prático na medida em que torna menos dispendioso o ajuste de pH.

Nos ensaios com adição de hidróxido de cálcio, a precipitação máxima registada foi de 88% para pH 9. A adição de cálcio proporciona assim um melhor rendimento a pH mais baixo (pH 8 e 9). É necessário verificar se, em termos práticos e económicos, é mais favorável um ajuste do pH com NaOH a valores mais altos ou, trabalhar a valores de pH mais baixos com suplementação de cálcio.

Na amostra recolhida na Lagoa de homogeneização, o processo de recuperação de fosfato por precipitação mostrou-se ineficaz, sendo as percentagens de fosfato removido inferiores a 6%.

Em termos de cálcio (Fig. 20), na amostra recolhida na lagoa a percentagem de remoção teve uma oscilação entre 63 e 66%, não sendo influenciada pelo aumento de pH. No caso do magnésio, a remoção situou-se entre 21-26 % (pH 9-11) e 52% (pH 12). Com base no respetivo produto de solubilidade, a precipitação de Mg^{2+} com OH^- dá-se a valores de pH superiores a 10,5 (Mackenzie et al, 2016), podendo concluir-se que o aumento da remoção de Mg na amostra da Lagoa se deve à precipitação de hidróxido de magnésio. Como a remoção de fosfato foi praticamente nula nesta amostra (Fig. 19), a recuperação de Ca e Mg no precipitado não terá correspondido à precipitação de fosfato (nem sob a forma de hidroxiapatite, nem fosfato de cálcio, nem mesmo de estruvite), podendo o cálcio e magnésio precipitado noutras formas como hidróxidos e carbonatos.

Comparando a massa de precipitado retida no filtro após filtração do efluente tratado com a soma das massas removidas de cada elemento, calculadas a partir das diferenças entre as concentrações iniciais e finais no efluente (Tabela 10), pode-se avaliar a capacidade para se formarem outros sais além de fosfatos na forma de Ca e Mg. Para os valores de pH entre 9 e 11 verificou-se que praticamente só as reações de formação de estruvite e hidroxiapatite foram favorecidas, tendo as massas removidas de Ca, Mg e PO_4^{3-} correspondido a uma grande parte da massa de precipitado. Dado o elevado teor de CQO e CBO_5 , parte desta massa pode estar associada a matéria orgânica arrastada pelo precipitado. Com o aumento do pH esta diferença de massas aumentou, reforçando assim a afirmação estabelecida anteriormente de que poderá ter ocorrido a precipitação de hidróxidos e carbonatos. Destacam-se os valores obtidos para pH 12 nas duas amostras, em que cerca de 70 mg (OSM) e 40 mg (L) de precipitado correspondem a sais que não têm fósforo como elemento constituinte.

Na aplicação agrícola a pureza dos precipitados de fósforo não é tão exigente como na aplicação industrial, estando na mesma sujeitos a limites legais. A presença significativa de sais adicionais aos fosfatos, azoto, metais e matéria orgânica nos precipitados de fósforo podem desempenhar a função de enriquecimento nutritivo dos solos.

Nas aplicações industriais, nomeadamente a utilização de hidroxiapatite para fins medicinais, é exigido um grau de pureza maior, havendo a necessidade de se tomarem medidas adicionais para a sua purificação.

Tabela 10– Massas dos precipitados

		Volume (mL)	massa removida				massa precipitado (mg)
			Ca ²⁺ (mg)	Mg ²⁺ (mg)	PO ₄ ³⁻ (mg)	Total (mg)	
OSM	pH9	100	1,4±0,4	1,3±0,9	2,8±0,3	6±2	15,1±0,1
	pH10		15,2±0,2	11,1±0,6	3,6±0,3	30±1	45±5
	pH11		15,3±0,2	15±2	4,0±0,3	35±2	47±3
	pH12		15,1±0,2	23,1±0,2	3,6±0,3	42±1	118±1
	pH8+Ca(OH) ₂		18,2±0,6	9±2	3,1±0,3	30±2	38±2
	pH9+Ca(OH) ₂		34,2±0,3	9±2	3,6±0,3	47±2	59,2±0,2
	pH10+Ca(OH) ₂		35±0,3	3±2	2,1±0,3	40±3	89±2
L	pH9		4,1±0,2	2,3±0,8	0,1±0,1	7±2	6±2
	pH10		4,3±0,2	1,8±0,2	0,2±0,1	6±1	7,8±0,9
	pH11		4,1±0,2	1,9±0,2	0,2±0,1	6±1	19,7±0,7
	pH12		4,3±0,2	4,6±0,6	<0,05	9±1	50±6

6 Considerações finais

6.1 Conclusões

Perante a necessidade crescente da adoção de um modelo económico circular, a valorização de elementos dos lixiviados aparece como um conceito atrativo acrescido à necessidade da minimização e redução dos seus impactes ambientais. Como os lixiviados apresentam concentrações variáveis e dependentes dos materiais depositados em aterro, não é possível identificar-se elementos valorizáveis nem formas de valorização *a priori*, sendo necessário caracterizar as correntes de interesse a fim de avaliar o seu potencial de valorização.

O trabalho realizado no âmbito desta dissertação foi na sua totalidade de cariz exploratório, uma vez que não eram conhecidas as características das correntes líquidas geradas na LIPOR – *Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto*. Através da análise dos fluxos e caudais das massas líquidas selecionaram-se pontos de amostragem, de forma a se recolher amostras para análise.

Atendendo aos resultados obtidos na caracterização, observou-se que os lixiviados provenientes do aterro selado (Parque Aventura) e muito particularmente do Parque de Verdes apresentam concentrações em conformidade com os VMR definidos no Decreto-Lei n.º236/98 sobre a qualidade das águas destinadas à rega. Estas águas poderão ser aproveitadas para rega, no entanto carecem de uma monitorização mais completa antes da execução da proposta e devem estar sujeitas a uma monitorização permanente.

A análise dos metais Alumínio, Antimónio, Arsénio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Crómio, Ferro e Zinco revelou baixas concentrações destes elementos em todos os efluentes recolhidos, não justificando o investimento em processos de recuperação e valorização. O único elemento detetado consistentemente em concentrações superiores a 1 mg/L foi o ferro, mas as concentrações determinadas não foram suficientemente elevadas para compensar a sua recuperação, tendo em conta a possibilidade e a viabilidade económica de se obter ferro por diversas outras formas.

Nas amostras da Lagoa de Homogeneização e do Tanque de Salmouras da Osmose foram identificados níveis de fosfato passíveis de recuperação (9 e 14 mg P/L, respetivamente). Sujeitando estas amostras a ensaios de precipitação com diferentes condições de pH, sem e com suplementação de cálcio, obtiveram-se valores de recuperação bastante positivos para o retido no processo de osmose. A maior percentagem de recuperação foi de 97% para pH 11 sem suplementação de cálcio, enquanto que com suplementação foi de 88% para pH 9. Na amostra

colhida na lagoa, os resultados mostraram baixa possibilidade de recuperação de fosfatos por precipitação.

Este estudo foi o primeiro contributo para a valorização de elementos a partir de lixiviados na LIPOR. Na secção que se segue apresentam-se algumas propostas de trabalho futuro, que poderão dar continuidade ao trabalho realizado.

6.2 Sugestões para trabalho futuro

Uma vez que foi possível efetuar apenas 1 amostragem no tanque de salmouras da osmose inversa no período da realização do trabalho e tendo estas apresentado os resultados mais favoráveis na valorização do fósforo, amostragens periódicas e a diferentes condições pluviométricas são cruciais. A variação na concentração de fósforo consoante as condições meteorológicas e o caudal de lixiviado gerado e tratado e respetiva avaliação do potencial de recuperação são elementos a analisar.

As análises de química elementar, de determinação da composição química e de verificação do estado cristalino por difração de raios X aos precipitados obtidos na valorização são de grande relevância para se caracterizar o produto precipitado obtido, permitindo identificar os sais formados. Visando obter-se fósforo no estado de estruvite ou hidroxiapatite com o maior grau de pureza possível, deverão ser estudadas formas de tratamento e remoção dos sais excedentes.

De forma a se avaliar o custo-benefício bem como a consequente aplicabilidade dos métodos de precipitação utilizados, seria interessante realizar avaliações económicas, que considerassem o preço de venda dos produtos obtidos (ex: hidroxiapatite) e dos reagentes necessários à precipitação (nomeadamente custos de ajustes de pH e da suplementação com hidróxido de cálcio) e do investimento inicial.

As salmouras da osmose inversa são um subproduto do tratamento que apenas está sujeito a recirculação no processo ou deposição em aterro, não tendo atualmente nenhuma aplicação. Sendo a LIPOR um dos impulsionadores da economia circular, seria interessante a realização de estudos adicionais referente às suas aplicações e/ou valor industrial após valorização do fósforo.

Referências Bibliográficas

Azevedo, J.C.Q., 2002. “*Separação de crômio em efluentes da indústria metalúrgica por osmose inversa*”, Dissertação de Mestrado – FEUP/UP 2002.

APHA American Public Health Association, 1998. “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, v.20.

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. & Kock, F.A. 2008, “*Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach*”, Water Science and Technology, v. 57, 175-181.

Bidone, F.R.A. & Povinelli, J., 1999. “*Conceitos básicos dos resíduos sólidos*”, São Carlos, EESC/USP.

Davis, M.L., 2011. “*Water and Wastewater Engineering – Design, Principles and Practice*”, McGraw-Hill International Edition, Singapore, 2011.

Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto publicado em Diário da República, 3676-3722.

El-Fadel, M., Bou-Zeid, E., Chahine, W. & Alayli, B., 2002. “*Waste Manage*”, 269–282.

Fragal, E. H., Cellet, T. S. P., Fragal V. H., Companhia, M. V. P., Rubira, A. F., 2016. “*Hybrid materials for bone tissue engineering from biomimetic growth of hydroxiapatite on cellulose nanowhiskers*”, Carbohydrate Polymers, Volume 152, 5 November 2016, Pages 734-746.

Guastaldi, A.C. & Aparecida, A.H., 2010. “*Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos*”, Química Nova, v. 33, nº6, 1352-1358.

J. Korhonen, A. Honkasalo & J. Seppälä, 2016. “*Circular Economy: The Concept and its Limitations*”, Ecological Economics 143 (2018) 37–46.

Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H., 2002. “*Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review*”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 32(4): 297-336.

Kurniawan, T. A., Lo, W., Chan, G., Sillanpaa, M. E. T., 2010. “*Biological processes for treatment of landfill leachate*”, Journal of Environmental Monitoring, 12(11), 2032-2047.

- Leite, W.C.A., 1991. “*Estudo do comportamento da temperatura, pH e teor de humidade na decomposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*”, Dissertação de Mestrado – EESC/USP 1991.
- Levy, J. d. Q., Cabeças, A. J., 2006. “*Resíduos Sólidos Urbanos - Princípios e Processos*” (1st ed.), Lisboa: AEPSA - Associação das Empresas Portuguesas para o Sector do Ambiente.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N.S., 2014. “*Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption*”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44:8, 847-907.
- Martinho, M. G. 1999. “*Factores Determinantes para os Comportamentos de Reciclagem*”, Dissertação de Doutoramento, UNL, Lisboa.
- Peng Yao, 2013. “*Perspectives on technology for landfill leachate treatment*”, *Arabian Journal of Chemistry* (2017) 10, S2567–S2574.
- PERSU 2020 “*Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos*”, Aprovado pela Portaria nº 187-A/2014, publicada no D.R. n.º 179 Suplemento, Série I de 2014-09-17.
- RAMKE, H.-G., 2008. “*Leachate Collection Systems*” in: TELEKES, G., IMRE, E.; WITT, K. J.; RAMKE, H.-G. (EDTS.), 2008, *Proceedings of the 1st Middle European Conference on Landfill Technology* February 6-8, 2008, Budapest, Hungary.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S., 1993. “*Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*” (International ed.), New York: McGraw Hill.
- Uludag-Demirer, S., Demirer, G. N. & Chen, S., 2005. “*Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation*”, *Process Biochemistry*, v. 40, 3667-3674.
- Volesky, B., 1990. “*Biosorption of Heavy Metals*”, Boca Raton, CRC Press, USA.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P. & Yang, L., 2011. “*Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings*”, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 501–507.