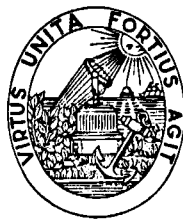


Luísa Cristina Carvalho da Silva Arantes

SIMULAÇÃO EXPERIMENTAL DE  
FORMAÇÃO DE LIXIVIADOS EM ATERROS  
SANITÁRIOS COM CO~DEPOSIÇÃO DE  
LAMAS DE E.T.A.R.'S



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
1997

**FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO**

**SIMULAÇÃO EXPERIMENTAL DE FORMAÇÃO DE  
LIXIVIADOS EM ATERROS SANITÁRIOS COM  
CO-DEPOSIÇÃO DE LAMAS DE E.T.A.R.' S**

**Luísa Cristina Carvalho da Silva Arantes**

**Dissertação submetida para a satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre em  
Engenharia do Ambiente**

**Dissertação realizada sob a supervisão de  
Professora Doutora Domingas do Rosário V. J. T. de Oliveira  
do Departamento de Engenharia Biológica  
da Universidade do Minho**

**Porto, Outubro de 1997**

23012 241-10-11

Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
10/10/97
CDU
Data _____ 19__

## SUMÁRIO

Com o presente estudo pretendeu-se determinar o efeito da co-deposição de lamas de E.T.A.R.'s na formação e composição dos lixiviados formados em aterros controlados. Assim como determinar as condições que favorecem a degradação dos resíduos sólidos urbanos de modo a poder-se operar o aterro como um bioreactor.

O trabalho implicou a montagem de reactores, simulando mini-aterros de resíduos sólidos urbanos, cuja composição traduz a média actual do Noroeste de Portugal, sob diferentes condições de humidade inicial e periodicidade de adição de água, quantidade de lamas adicionadas, tipos de solo de cobertura, temperatura dos aterros e pressão/compactação dos resíduos. Para cada variável em estudo foi montado um reactor com resíduos sólidos e outro equivalente, mas onde foram também adicionadas lamas.

A montagem dos aterros deu-se em duas fases, a primeira ocorreu em Novembro e a segunda em Janeiro, tendo todos os ensaios terminados em Julho. As recolhas de lixiviado foram feitas com uma periodicidade de 4 semanas, tendo sido analisados em cada uma das extracções os seguintes parâmetros: altura de resíduos, volume de lixiviado, pH, CQO e concentração de sólidos totais, sólidos voláteis totais, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, amónia, ácidos gordos voláteis e metais pesados.

O estudo demonstrou que de um modo geral, a co-deposição de lamas provocou um aumento de concentrações nos lixiviados recolhidos só nas primeiras extracções, tendo sido verificada passados os 140 dias uma convergência de valores.

As condições que parecem promover a biodegradação são: uma maior humidade inicial, não parecendo ser relevante o efeito da frequência de adição de água nos reactores com co-deposição de lamas; um solo de cobertura argiloso; temperaturas no aterro na zona mesofílica, cerca de 35 °C, e mais elevadas no meio ambiente que o rodeia e uma menor pressão exercida, o que implica uma menor compactação dos resíduos.

## SUMMARY

The objective of the present study was to determine the effect in leachate formation and composition of the co-disposal in sanitary landfills of organic sludge from wastewater treatment plants. It also aimed to determine which are the best conditions to operate the landfill as a bioreactor, in order to enhance the degradation of urban solid residues.

To accomplish this objective, the landfills were simulated in small reactors filled with average composition of the urban solid residues of the north-western part of Portugal. The reactors were submitted to different operating conditions, such as: initial moisture content; water addition periodicity; amount of sludge added; types of covering soil; temperature and pressure. To study the effect of each variable, two similar reactors were prepared, one having in addition a certain amount of sludge.

The first set of experiments started in November and the second in January, but they were all monitored until July. The leachate of each reactor was collected every four weeks and analysed in terms of: pH, COD, total solids, total volatile solids, total suspended solids, suspended volatile solids, ammonium, organic volatile fatty acids and heavy metals.

This study demonstrated that in general, the co-disposal of sludge was responsible for an increase of the above mentioned parameters only in the first 140 days. After this period the concentrations of each parameter reached almost the same values in all the reactors.

The conditions that seem to favour the biodegradation are: high initial moisture content, with no significant influence of water addition periodicity in the reactors containing sludge; the covering soil being of a clay type; temperatures in the mesophilic range, around 35 °C and small pressure upon the wastes, meaning a smaller degree of compaction.

## PREFÁCIO

A deposição de resíduos sólidos em aterros controlados é uma prática relativamente recente em Portugal e a mesma torna necessário conhecer o efeito de determinados factores sobre a taxa de degradação dos resíduos e concomitante formação dos lixiviados. Foi este problema que aliado à dificuldade de eliminação das lamas das E.T.A.R.'s, constituíram o mote para o desenvolvimento desta tese de mestrado.

Assim, a simulação experimental de formação de lixiviados em aterros sanitários com co-deposição de lamas de E.T.A.R.'s foi o tema proposto pela Professora Doutora Rosário Oliveira para este trabalho com grande interesse e actualidade, mas só a sua colaboração na adição diária de água aos aterros e a sua grande disponibilidade para a discussão dos resultados, o tornaram possível, pois fui obrigada a conciliar um estudo experimental e um trabalho profissional.

Professora Rosário, Muito Obrigada.

À Professora Doutora Odete Maia que até tão ilustre orientadora me encaminhou os meus agradecimentos.

O ambiente de simpatia e colaboração que encontrei no Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho tornou um trabalho que poderia ter sido difícil de chegar a bom termo, numa agradável experiência enriquecedora de conhecimentos. Por este motivo gostaria de agradecer especialmente à Professora Teresa Tavares, à Joana, à Pilar, à Isabel Alexandra, à Ana, à Jacinta, à Blé e também ao Sr. Santos, à D. Maria dos Anjos e à D. Fátima.

Um obrigada ao Engenheiro Cláudio Costa que foi incansável em prestar toda a colaboração pedida.

Aos meus pais agradeço, não só a ajuda dada no desenvolvimento deste trabalho, como também todo o apoio para no dia a dia continuar a caminhar.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	12
1.1 Aterros Sanitários .....	12
1.1.1 Biorreactores .....	16
1.1.2 Aterros - O Futuro .....	18
1.2 Lixiviados .....	22
1.3 Composição dos Resíduos .....	24
1.4 Co-Deposição de Lamas de E.T.A.R.'s .....	26
1.5 Processos de Produção de Lixiviados .....	27
1.5.1 Processos Bioquímicos .....	27
1.5.1.1 Fases de Degradação Aeróbia .....	29
1.5.1.2 Fases de Degradação Anaeróbia .....	29
1.5.2 Factores que Afectam a Composição de Lixiviados .....	34
1.6 Composição dos Lixiviados .....	37
1.6.1 Composição Química do Lixiviado .....	37
1.6.2 Composição Microbiológica dos Lixiviados .....	40
1.7 Compactação .....	42
1.8 Produção de Biogás .....	45
1.9 Modelos de Determinação da Qualidade e Quantidade do Lixiviado .....	48
1.9.1 Modelos Mecanicistas .....	49
1.9.2 Modelos de Regressão .....	50
1.9.3 Modelos de Determinação da Quantidade de Lixiviado .....	52
1.9.4 Software de Modelação .....	55
1.10 Tratamento dos Lixiviados .....	55
1.10.1 Tratamento Combinado com Esgoto Doméstico .....	56
1.10.2 Recirculação .....	57
1.10.3 Tratamento Biológico .....	57
1.10.4 Tratamento Físico-Químico .....	58
1.10.5 Tratamentos Combinados .....	59
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	60
2.1 Suporte Físico .....	60
2.1.1 Aterros à Pressão Atmosférica .....	60
2.1.2 Aterros Sob Pressão .....	61
2.2 Resíduos Depositos no Aterro .....	62
2.2.1 Materiais .....	62
2.2.2 Humidade .....	63
2.2.3 Massa Específica .....	63
2.3 Lamas .....	64
2.4 Montagem .....	65
2.5 Factores Experimentados .....	67
2.6 Extracção de Lixiviados .....	68
2.7 Recolha e Preparação das Amostras .....	69
2.8 Análises Realizadas .....	69

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
3.1 Quantidade de Lama Adicionada.....	70
3.2 Humidade - Quantidade e Frequência de Adição de Água.....	82
3.3 Tipo de Solo de Cobertura.....	93
3.4 Temperatura.....	103
3.5 Pressão e Humidade Inicial.....	112
3.6 Outras Características.....	122
3.7 Ajuste de Curvas.....	123
4. CONCLUSÕES.....	124
5. LISTA DE REFERÊNCIAS.....	126
ANEXO A - PRECIPITAÇÃO.....	136
ANEXO B - METODOLOGIAS DE ANÁLISE.....	137

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Potenciais impactes ambientais dos aterros [12].	15
Figura 1.2 - Ciclo de vida da gestão integrada de resíduos [99].	19
Figura 1.3 - Gestão de resíduos em 1995 em França (percentagens em peso seco) [50]	20
Figura 1.4 - Gestão de resíduos em França, previsão para o ano 2002 (percentagens em peso seco) [50]	20
Figura 1.5 - Fases do processo de estabilização de um aterro ao longo do tempo [78].	28
Figura 1.6 - Processos microbiológicos em aterros [3].	31
Figura 1.7 - Esquema de degradação da fracção orgânica em aterros sanitários [54].	33
Figura 1.8 - Produção de gás em aterros [3]	46
Figura 1.9 - Esquema de balanço de água em aterros sanitários [54].	54
Figura 2.1 - Reactor em perspex.	60
Figura 2.2 - Reactor sob pressão.	61
Figura 2.3 - Reactores no banho termostaticado.	65
Figura 2.4 - Dispositivo de aplicação de pressão.	66
Figura 2.5 - Sistema de extracção de lixiviados.	68
Figura 3.1 - Influência da quantidade de lamas adicionada na altura dos resíduos.	71
Figura 3.2 - Influência da quantidade de lamas adicionada no volume de lixiviado.	71
Figura 3.3 - Influência da quantidade de lamas adicionada no pH.	72
Figura 3.4 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de carência química de oxigénio.	73
Figura 3.5 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos totais.	73
Figura 3.6 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos voláteis totais.	74
Figura 3.7 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos suspensos totais.	74
Figura 3.8 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos suspensos voláteis.	75
Figura 3.9 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de amónia.	76
Figura 3.10 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido láctico.	77
Figura 3.11 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido fórmico.	77
Figura 3.12 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido acético.	78
Figura 3.13 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido propiónico.	78
Figura 3.14 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido iso-butírico.	79
Figura 3.15 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido n-butírico.	79
Figura 3.16 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ferro.	80
Figura 3.17 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de zinco.	81
Figura 3.18 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de alumínio.	81
Figura 3.19 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de crómio.	82
Figura 3.20 - Influência da frequência de adição de água na altura dos resíduos.	83
Figura 3.21 - Influência da frequência de adição de água no volume de lixiviado.	83
Figura 3.22 - Influência da frequência de adição de água no pH.	84
Figura 3.23 - Influência da frequência de adição de água no teor de carência química de oxigénio.	85
Figura 3.24 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos totais.	85
Figura 3.25 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos voláteis totais.	86
Figura 3.26 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos suspensos totais.	86

Figura 3.27 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos suspensos voláteis.	87
Figura 3.28 - Influência da frequência de adição de água no teor de amônia.	88
Figura 3.29 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido láctico.	88
Figura 3.30 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido acético.	89
Figura 3.31 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido propiônico.	90
Figura 3.32 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido iso-butírico.	90
Figura 3.33 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido n-butírico.	91
Figura 3.34 - Influência da frequência de adição de água no teor de ferro.	91
Figura 3.35 - Influência da frequência de adição de água no teor de zinco.	92
Figura 3.36 - Influência da frequência de adição de água no teor de alumínio.	92
Figura 3.37 - Influência da frequência de adição de água no teor de crômio.	93
Figura 3.38 - Influência do tipo de solo de cobertura na altura de resíduos.	94
Figura 3.39 - Influência do tipo de solo de cobertura no volume de lixiviado.	94
Figura 3.40 - Influência do tipo de solo de cobertura no pH.	95
Figura 3.41 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de carência química de oxigênio.	96
Figura 3.42 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos totais.	96
Figura 3.43 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos voláteis totais.	97
Figura 3.44 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos suspensos totais.	97
Figura 3.45 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos suspensos voláteis.	98
Figura 3.46 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de amônia.	98
Figura 3.47 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido láctico.	99
Figura 3.48 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido acético.	99
Figura 3.49 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido propiônico.	100
Figura 3.50 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido iso-butírico.	100
Figura 3.51 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido n-butírico.	101
Figura 3.52 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ferro.	101
Figura 3.53 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de zinco.	102
Figura 3.54 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de alumínio.	102
Figura 3.55 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de crômio.	103
Figura 3.56 - Influência da temperatura na altura dos resíduos.	103
Figura 3.57 - Influência da temperatura no volume de lixiviados.	104
Figura 3.58 - Influência da temperatura no pH.	104
Figura 3.59 - Influência da temperatura no teor de carência química de oxigênio.	105
Figura 3.60 - Influência da temperatura no teor de sólidos totais.	105
Figura 3.61 - Influência da temperatura no teor de sólidos voláteis totais.	106
Figura 3.62 - Influência da temperatura no teor de sólidos suspensos totais.	106
Figura 3.63 - Influência da temperatura no teor de sólidos suspensos voláteis.	107
Figura 3.64 - Influência da temperatura no teor de amônia.	107
Figura 3.65 - Influência da temperatura no teor de ácido láctico.	108
Figura 3.66 - Influência da temperatura no teor de ácido acético.	108
Figura 3.67 - Influência da temperatura no teor de ácido propiônico.	109
Figura 3.68 - Influência da temperatura no teor de ácido iso-butírico.	109
Figura 3.69 - Influência da temperatura no teor de ácido n-butírico.	110
Figura 3.70 - Influência da temperatura no teor de ferro.	110
Figura 3.71 - Influência da temperatura no teor de zinco.	111
Figura 3.72 - Influência da temperatura no teor de alumínio.	111
Figura 3.73 - Influência da temperatura no teor de crômio.	112
Figura 3.74 - Influência da pressão e humidade iniciais no volume de lixiviado.	113
Figura 3.75 - Influência da pressão e humidade iniciais no pH.	113
Figura 3.76 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de carência química de oxigênio.	114

Figura 3.77 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos totais.	115
Figura 3.78 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos voláteis totais.	115
Figura 3.79 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos suspensos totais.	116
Figura 3.80 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos suspensos voláteis.	116
Figura 3.81 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de amónia.	117
Figura 3.82 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido láctico.	117
Figura 3.83 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido fórmico.	118
Figura 3.84 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido acético.	118
Figura 3.85 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido propiónico.	119
Figura 3.86 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido iso-butírico.	119
Figura 3.87 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido n-butírico.	120
Figura 3.88 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ferro.	120
Figura 3.89 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de zinco.	121
Figura 3.90 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de alumínio.	121
Figura 3.91 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de crómio.	122

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Tratamentos de resíduos antes da deposição [50].	21
Tabela 1.2 - Recuperação energética e resíduos finais nos tratamentos de resíduos [50].	21
Tabela 1.3 - Composição de resíduos sólidos urbanos em alguns países.	24
Tabela 1.4 - Massa específica e humidade características dos resíduos sólidos urbanos.	25
Tabela 1.5 - Principais inibidores da decomposição biológica [107].	37
Tabela 1.6 - Composição química de lixiviados de aterro.	38
Tabela 1.7 - Compostos orgânicos identificados em lixiviados de aterros.	39
Tabela 1.8 - Classes e substâncias orgânicas identificados em lixiviados de aterros [11].	39
Tabela 1.9 - Composição do biogás nos primeiros anos de operação.	48
Tabela 1.10 - Constantes utilizadas na equação (1.27).	51
Tabela 1.11 - Impacte dos lixiviados de aterros numa estação de tratamento de águas residuais.	56
Tabela 2.1 - Composição dos resíduos depositados nos aterros experimentais.	62
Tabela 2.2 - Características médias da lama desidratada.	64
Tabela 2.3 - Condições experimentais de cada reactor.	67
Tabela 2.4 - Parâmetros analisados nos lixiviados e técnicas utilizadas.	69
Tabela 3.1 - Constantes do ajuste de alguns parâmetros experimentados à equação (1.27).	123
Tabela A.1 - Distribuição geográfica da precipitação anual [1]	136
Tabela B.1 - Quantidade de amostras e de reagentes para vários recipientes de digestão.	141
Tabela B.2 - Curvas de calibração obtidas no HPLC	146

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

A - área do pico obtida no cromatograma  
 $A_b$  - água de drenagem  
 $A_o$  - área do aterro  
 $\Delta Ar$  - alteração no armazenamento.  
b - base exponencial  
 $\Delta B$  - alteração do teor de água na camada de solo de cobertura  
C - concentração do ácido  
 $CBO_5$  - carência bioquímica de oxigênio  
 $C_f$  - concentração limitante  
 $C_{oi}$  - concentração inicial da espécie i  
COT - carbono orgânico total  
CQO - carência química de oxigênio  
 $C_{ti}$  - concentração da espécie i  
d - dose ingerida  
 $D_s$  - declive da curva da razão de vazios versus o logaritmo do tempo  
 $D_{s,c}$  - declive da curva de esforço versus o logaritmo do tempo  
 $\Delta D$  - alteração do teor de água na camada mineral  
 $e_o$  - razão de vazio após a compressão inicial  
 $e_p$  - razão de vazios após a compressão primária  
 $e_p$  - razão do vazio inicial  
 $E_s$  - módulo de elasticidade  
ET - evapotranspiração  
 $EV_j$  - evaporação de água no dia j  
EX - extravasamento  
EX - resistência ao extravasamento  
FASa - ml de solução de FAS usados para titular a amostra  
FASb - ml de solução de FAS usados para titular o branco  
FASg - ml de solução de FAS gastos na titulação  
FASM - molaridade da solução de FAS  
G - perda de vapor no gás  
 $H_i$  - altura dos resíduos após a compressão inicial  
 $H_o$  - altura inicial dos resíduos  
 $H_p$  - altura dos resíduos após a compressão primária  
 $H_r$  - referência à altura do lixiviado  
 $I'_j$  - quantidade de água infiltrada no dia j  
 $I_j$  - quantidade de infiltração no dia j  
 $I_s$  - capacidade de infiltração na superfície do solo  
k,  $k_1$ ,  $k_2$  - constantes de ajuste empíricas.  
 $K_a$  - índice de compressão secundária  
 $K_{ce}$  - índice modificado de compressão primária  
 $k_h$  - constante de hidrólise modificada  
 $k_i$  - constante de decaimento exponencial  
 $\Delta kSM$  - alteração do teor de água na camada de solo contaminado.  
m - massa  
mae - peso da amostra após secagem a 105 °C durante 24 h

mc - massa do cadinho  
mca - peso inicial da amostra  
mcf - massa do cadinho com filtro  
me - massa do cadinho com residuo saído da estufa a 105 °C  
mfe - massa do cadinho com filtro com residuo saído da estufa a 105 °C  
mfm - massa do cadinho com filtro com residuo saído da mufla a 550±50 °C  
mm - massa do cadinho com residuo saído da mufla a 550±50 °C  
m<sub>o</sub> - massa total de resíduos (excluindo as coberturas, diárias, intermédias e finais)  
mq - proporção da massa total de resíduos devida a contribuição química  
m<sub>t</sub> - massa total decomposta  
n - índice de porosidade  
P - precipitação  
PI - probabilidade de uma infecção a uma simples exposição  
p<sub>o</sub> - pressão de sobrecarga existente no nível médio da camada  
Δp - incremento da pressão de sobrecarga existente no nível médio da camada  
Q - caudal do lixiviado  
QB - produção de água química e biológica  
Q<sub>j</sub> - quantidade de lixiviado no dia j  
q<sub>p</sub> - volume de lixiviado gerado por unidade de área do aterro  
Δq - aumento de pressão no extracto  
R<sub>s</sub> - capacidade de retenção de água à superfície  
R<sub>sj</sub> - quantidade de retenção de água à superfície no dia j  
S<sub>i</sub> - compactação devida à compressão inicial  
S<sub>p</sub> - compactação devida à compressão primária  
S<sub>s</sub> - compactação devida à compressão secundária  
SST - sólidos suspensos totais  
SSV - sólidos suspensos voláteis  
ST - sólidos totais  
SVT - sólidos voláteis totais  
t - tempo  
t<sub>f</sub> - período de tempo para atingir esta concentração  
TIT - ml de solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.0167 titulada  
t<sub>p</sub> - tempo de duração da compressão primária  
u - velocidade de transferência do poluente da fase sólida para a líquida  
V - volume  
W<sub>m</sub> - teor de humidade inicial dos resíduos  
λ - constante de decaimento de primeira ordem  
ρ - massa específica

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Aterros Sanitários

A deposição de lixo é um dos problemas que afectam a sociedade dos nossos dias devido à grande dimensão da população e à pequena extensão de terras disponível para assimilação dos resíduos. Os aterros sanitários são o meio mais comum e barato de eliminar os resíduos sólidos urbanos, sendo uma alternativa mais viável que as lixeiras tradicionais ainda muito disseminadas em Portugal e que são acessíveis a veículos transmissores de doenças tais como ratos e moscas, e onde os fogos a céu aberto são ainda frequentes. As lixeiras têm ainda o grande inconveniente da formação de odores [9, 11, 53, 108].

A deposição de resíduos no solo tem impacte negativo, não só neste meio, como também no ar e na água, devido às interacções entre os três meios. Foi a crescente consciencialização do público sobre a poluição da água e do ar que despertou a preocupação para os possíveis impactes das lixeiras e aterros, tendo forçado a criação de legislação que favoreça a utilização de aterros sanitários. Contudo, é a mesma opinião pública que rejeita a localização dos aterros na sua vizinhança pelo que a deposição ilegal persiste. Torna-se, por isso, necessário desenvolver estudos e legislação mais concreta neste campo [10].

Os aterros sanitários, além das vantagens económicas, aceitam quase todo o tipo de resíduos, incluindo os resultantes dos outros processos de eliminação, recorrendo-se a uma concepção distinta consoante o tipo de resíduo a depor. Quando bem concebidos são esteticamente agradáveis e uma vez encerrados podem ser transformados em áreas recreativas. Minimizam os impactes ambientais e permitem a decomposição do lixo sob condições controladas até à sua eventual transformação em matéria relativamente inerte, ou seja, material estabilizado. Não permitem o acesso a pássaros, ratos e outros animais, e a humanos que pretendam retirar resíduos, com consequências potenciais para a saúde. Nos aterros sanitários, os odores e fogos são controlados.

Por estes motivos, existe uma tendência mundial de eleger os aterros controlados como meio preferencial de deposição dos resíduos sólidos urbanos e uma grande porção de resíduos sólidos industriais. Um manuseamento consciente e esclarecido, com ênfase para os aterros sanitários, foi experimentado pela primeira vez no início dos anos 30 no Reino Unido e uma década mais tarde nos EUA. A deposição em aterros sanitários representa actualmente 90% do lixo doméstico e comercial do Reino Unido, em Espanha situa-se nos 65%, nos EUA 67%, 90% na Austrália e 24% em Portugal. Em Portugal estão a ser desenvolvidos esforços para que no ano 2000 as 302 lixeiras existentes actualmente sejam convertidas em aterros sanitários [9, 11, 53, 71, 91, 108].

Contudo, os aterros de resíduos sólidos urbanos requerem frequentemente grandes áreas nas zonas urbanas ou imediatamente a seguir às zonas de crescimento das áreas metropolitanas. Esta terra deixa de poder ser utilizada para fins benéficos devido à estabilização diferencial, geração de lixiviados e emissão de gases, processos que continuam 20-30 anos após o encerramento do aterro. Em estudos recentes realizados no Arizona foram encontrados jornais legíveis e ossos de galinha com bocados de carne agarrados 15 anos após terem sido depositados no aterro. O prazo mínimo para a estabilização de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos com co-deposição de lamas de E.T.A.R.'s, de modo a atingir a qualidade de armazenamento final dos lixiviados de forma a poderem ser descarregados sem tratamento é de cerca de 300 anos. Assim, enquanto a comunidade em redor do aterro cresce rapidamente, porque tem uma oferta de terrenos baratos, perto de redes viárias, as próprias áreas dos aterros mantêm-se subdesenvolvidas devido à longa duração do processo de estabilização [36, 53, 103].

A estabilização dos aterros é um processo dinâmico mediado microbiologicamente, sendo principalmente influenciado pelas características dos resíduos, humidade e nutrientes disponíveis e condições operacionais. Torna-se por isso muito importante estudar e actuar sobre os grandes diferenciais de estabilização, a geração de lixiviados e as emissões gasosas [78, 103].

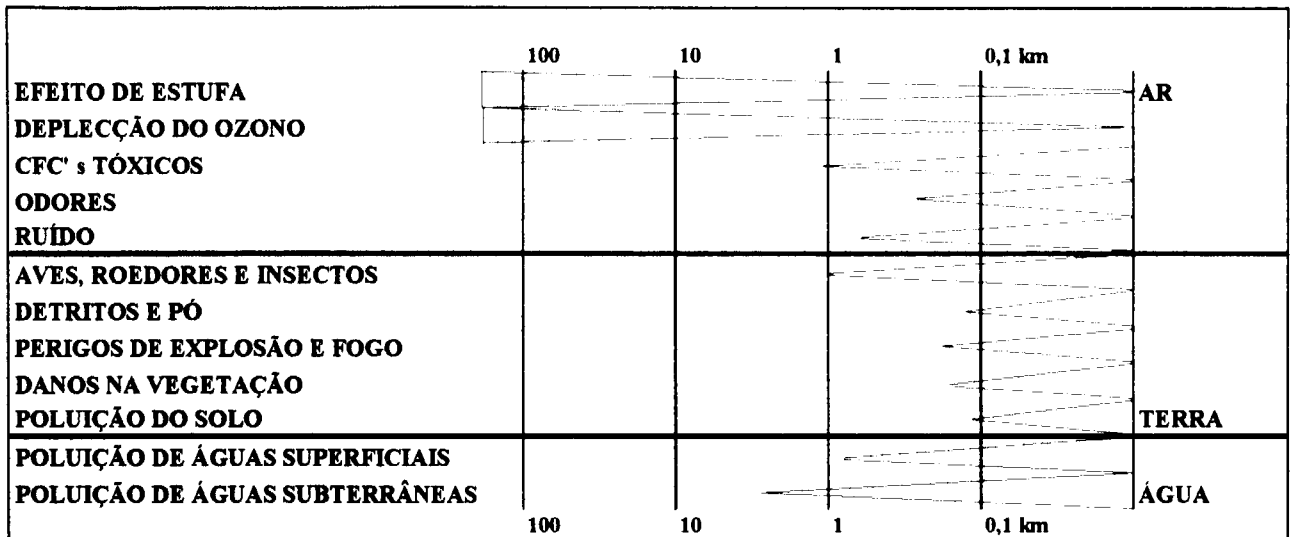
Os aterros convencionais, usados para a compactação dos resíduos, são cobertos diariamente e têm acesso controlado. A infiltração de humidade, devida à exposição intermitente à chuva, assim como humidade inerente ao lixo depositado no aterro, estimulam a actividade microbiológica que tem os resíduos como substrato, promovendo a produção de lixiviado e biogás e acelerando a velocidade de conversão dos constituintes do lixo. Os novos aterros são concebidos de modo a minimizarem a área superficial não coberta e manterem condições de humidade baixas, para este efeito possuem isolamentos de fundo e topo (gravilha, areia, argila, geomembrana - geotêxtil - e/ou cobertura vegetal que facilita a saída de humidade por evapotranspiração, não se devendo utilizar restos de madeira devido à sua biodegradabilidade e consequente contribuição para a poluição) e sistema de recolha de lixiviados e de gases. Uma vez que a humidade é o principal factor para a biodegradação e, conseqüentemente, de estabilização, o período de estabilização é menor quando as condições favorecem a degradação dos resíduos orgânicos. No entanto, sempre que os resíduos depositos forem na sua maioria não biodegradáveis, deve evitar-se a todo o custo, a entrada de água (normalmente usando coberturas impermeáveis) devido ao seu potencial poluente para o meio ambiente [76, 78, 101, 103].

Por outro lado, na concepção dos aterros modernos, deve ser dada grande atenção à natureza do local, tipo de solo e condições geológicas, de modo a controlar os lixiviados e prevenir a sua infiltração nos lençóis de água subterrâneos. O local deve ser seleccionado de modo a ter a capacidade necessária para receber os resíduos da área que serve, deve minimizar os impactes negativos na área circundante, no valor da propriedade e no trânsito, deve minimizar riscos potenciais de fogo, fugas e acidentes e não se deve situar próximo de aeroportos, hospitais, estabelecimentos de ensino, zonas residenciais, zonas de paisagem protegida, etc. [53, 54, 66].

Actualmente existe uma tendência de concentrar os resíduos em aterros de grande capacidade, em detrimento da grande quantidade de pequenas infra-estruturas existentes nas décadas de 60 e 70. Nos Estados Unidos, no estado de Illinois, entre 1963 e 1973 deu-se uma redução para cerca de 10%, passando de mais de 2000 aterros para aproximadamente 240. Esta tendência é mais significativa junto dos centros urbanos [10].

Contudo os aterros que não são devidamente projectados ou operados, podem apresentar impactes ambientais tais como os descritos na Figura 1.1, e que se pormenorizam de seguida:

- o efeito de estufa, devido à emissão de metano (6 a 13% das emissões globais), cujo efeito é superior ao do dióxido de carbono;
- a depleção do ozono, sendo o teor do gás em hidrocarbonetos clorados e fluorados o principal problema, devido à instabilidade química dos hidrocarbonetos fluorados quando chegam à estratosfera, onde o átomo de cloro é separado e o radical provoca a quebra da molécula de ozono;
- a presença no ar de dióxido de carbono, sulfureto de hidrogénio e compostos orgânicos voláteis, tais como dioxinas, furanos, cloreto de vinilo e benzeno, que são potencialmente tóxicos e cancerígenos;
- os odores, que são causados pelo sulfureto de hidrogénio e compostos orgânicos sulfurados (mercaptanos), sendo mais intensos na fase acidogénica da decomposição biológica. Os seus níveis estão, no entanto, abaixo dos causadores de problemas para a saúde;
- o ruído, que está associado à operação do aterro, nomeadamente trânsito e equipamentos de compactação e ainda ao agrupamento de aves na vizinhança;
- as aves, os roedores, os insectos, etc., que procuram o aterro em busca de alimento. O problema principal deve-se ao facto de serem vectores de transmissão de doenças. As aves, sendo as gaivotas as mais frequentes, constituem um problema se o aterro estiver situado nas proximidades de aeroportos, durante as descolagens e aterragens;
- os detritos e o pó, que ao serem levados pelo vento causam incómodo na vizinhança;
- a explosão e os incêndios, que podem acontecer devido ao teor de metano cujo limite de explosão é de 5 a 15% no ar à pressão atmosférica e temperatura ambiente. A acumulação de metano nos alicerces dos edificios vizinhos pode também constituir um problema;
- os danos na vegetação, provocados por asfixia devida à remoção do oxigénio na zona da raiz, que pode ser provocada pela passagem do gás do aterro ou oxidação do metano. Concentrações elevadas de dióxido de carbono (>20%) podem ser tóxicas, assim como de sulfureto de hidrogénio, compostos organo-halogenados, etc.;
- a poluição do solo, que é provocada por derrames dos veículos de transporte, pó, etc.;
- a poluição das águas superficiais, que é provocada pelos lixiviados e reflecte-se na depleção do oxigénio, na sufocação dos peixes jovens devido ao aumento de oxidantes de ferro nas gelras, na alteração na fauna e flora de fundo e na toxicidade da amónia para os peixes;
- a poluição de águas subterrâneas, que é o principal problema. Contudo o problema deixa, normalmente, de ser significativo à distância de um quilómetro do aterro devido à atenuação natural [12].



**Figura 1.1 - Potenciais impactes ambientais dos aterros [12].**

Os aterros são ainda potencialmente perigosos quando neles são depositados produtos químicos tóxicos, químicos inicialmente inócuos mas que devido às transformações dentro do aterro se tornam tóxicos, materiais combustíveis ou explosivos, materiais cortantes, objectos de grandes dimensões que podem colapsar e pôr em risco a estabilidade do aterro, radioactividade e organismos patogénicos [10].

Antes da construção de um aterro deve-se conhecer:

- composição e propriedades dos resíduos a serem depositos,
- desenvolvimento da composição e potencial de contaminação do lixiviado,
- qualidade e caudal das águas subterrâneas sob o aterro e a jusante,
- potencial de diluição e dispersão do lixiviado nas águas subterrâneas (embora a construção do aterro deva evitar toda a fuga de lixiviados),
- vulnerabilidade das águas superficiais receptoras de lixiviado [40].

Nos Estados Unidos da América existem normas de projecto de aterros contidas no "Resource Conservation and Recovery Act, (RCRA) Subtitle D, editadas em 1993 e em Outubro de 1991 foram editadas normas com restrições sobre a localização, operação, projecto, monitorização, encerramento e pós-encerramento, etc. [26, 71, 98]. Na Comunidade Europeia os Actos Preparatórios da proposta de directiva do Conselho relativa à Deposição de Resíduos em Aterros foi editada no Jornal Oficial das Comunidades Europeias, nº C 156 de 24 de Maio de 1997. Por outro, lado em Portugal, o Decreto-lei nº 236/97 de 3 de Setembro estabelece as atribuições, competências e estrutura orgânica do Instituto dos Resíduos, que visa acompanhar, fiscalizar e monitorar a construção e exploração de infra-estruturas destinadas à deposição, recolha, tratamento e eliminação de resíduos.

Os resíduos perigosos e tóxicos devem ser depositos em aterros bem vedados, chamados de “dry tomb” de modo a evitar o seu contacto com o solo e aquíferos. Os aterros que contém material biodegradável, como resíduos sólidos urbanos, devem ser devidamente protegidos, mas onde é promovida a sua decomposição, recolha de biogás e lixiviados e tratamento destes últimos. Quando os resíduos são inertes e não representam um perigo para a saúde ou para o meio ambiente, eles devem ser depositos em aterro, contudo não é necessário fazer-se uma descarga controlada, é o que acontece quando os resíduos sólidos urbanos já sofreram um processo de decomposição e as concentrações de poluentes deixam de ser nocivas [95, 36].

Os sistemas de protecção podem passar de activos a passivos quando os residuos se encontram estabilizados e o lixiviado atingiu concentrações que permitem a sua descarga directa nos aquíferos - lixiviado passivo. Em aterros com elevado conteúdo orgânico, a amónia é o factor limitante para se atingir um estado passivo do lixiviado, devido à sua elevada concentração resultante da biodegradação anaeróbia [40].

### **1.1.1 Biorreactores**

A gestão integrada do controlo químico, a deposição separada dos materiais quimicamente incompatíveis, o isolamento efectivo e a gestão da água, tornam um aterro convencional num aterro sustentado. Os resíduos são transformados num produto “limpo”, maioritariamente constituído por quartzo e silicatos que pode ser usado como alternativa à areia na construção civil e geotécnica [23].

O aterro é concebido e operado como um digestor anaeróbio (com elevado teor de sólidos), um bioreactor dinâmico, mediado microbiologicamente, otimizado de modo a promover sinergias no consórcio bacteriológico e controlado afim de acelerar as fases sequenciais de estabilização dos resíduos. O projecto consiste num sistema de isolamento de topo e fundo, recolha de lixiviado e gás e sistemas de gestão e planeamento de recolha / compactação do lixo, podendo incluir adições de humidade, microrganismos e nutrientes, para estimular a actividade biológica. Como resultado, os lixiviados e os gases são produzidos durante o período em que o sistema de isolamento é novo e menos provável de ter falhas. Ao providenciar boas condições para promover a biodegradação, o tempo de estabilização dos aterros pode ser diminuído e a terra pode ser usada mais depressa para fins benéficos. A estratégia de controlo da entrada de água varia de caso para caso, dependendo do tipo de resíduos que esteja a dar entrada no aterro. A operação deste tipo de aterros é especialmente crítica pelo que deve ser dado uma grande ênfase à preparação dos operadores [9, 77,78, 103, 108].

Os bioreactores apresentam as seguintes vantagens:

- aumento da capacidade do aterro através da redução de volume induzida pela decomposição biológica dos resíduos, diminuindo assim o número total de aterros necessários;
- melhoria da qualidade e quantidade dos gases recolhidos nos aterros, metano e dióxido de carbono, através de reacções biológicas controladas;
- redução da toxicidade da massa de resíduos sólidos urbanos através da decomposição biológica e imobilização da massa de lixo, resultando numa menor concentração de poluentes no lixiviado;
- aceleração da decomposição dos resíduos, reduzindo o potencial poluente a longo prazo;

- redução da monitorização do aterro após o seu encerramento;
- redução dos custos de tratamento do lixiviado, pois é feito um tratamento “*in situ*”, fornecendo humidade e nutrientes às bactérias anaeróbias que decompõem os resíduos, reduzindo assim a carga orgânica do lixiviado [9, 60].

Nos biorreactores, devido à geração controlada de lixiviados, estes podem ser armazenados, recolhidos e recirculados “*in situ*” afim de se manter a massa de resíduos húmida, acelerando assim a estabilização do lixo e fazendo uma gestão integrada de biogás, optimizando a produção de metano. Os sistemas de gestão de operação do lixiviado (ou gás) nas diferentes células do aterro dependem da velocidade de geração e das técnicas operacionais utilizadas. A quantidade de lixiviado a ser recirculada durante a fase acidogénica deve ser baixa, para evitar que a saturação dos resíduos ocorra demasiado cedo, provocando um aumento nos ácidos orgânicos e uma redução do pH, sendo gradualmente aumentadas com o desenvolvimento da fase metanogénica. Por outro lado, as quantidades de lixiviado acumulado devem ser restringidas para a quantidade necessária para operar com eficácia o aterro como um bioreactor e minimizar a quantidade a ser recirculada [9, 66, 78].

A influência do tempo de retenção hidráulico do lixiviado, isto é, a razão de recirculação do lixiviado é mais favorável quando os caudais são mais reduzidos. Quando a caudal de recirculado é muito elevado, o tempo de digestão da fase metanogénica não é o suficiente e a corrente de saída ainda contém uma grande quantidade de ácidos orgânicos voláteis, o que faz com que o pH diminua. Este valor influencia também a cinética da hidrólise. A monitorização é feita pelo acompanhamento da composição do biogás (a sua composição em metano deverá ser igual ou superior a 40%) e do pH do lixiviado [60, 100].

Devido aos longos tempos de residência hidráulicos, nestes reactores existe um contacto contínuo e mais completo entre a biomassa, substâncias alvo e os nutrientes provenientes da recirculação de lixiviado. Durante a decomposição, devido à não homogeneidade dos resíduos do ponto de vista físico-químico e à instabilidade da estrutura devido à decomposição, criam-se caminhos preferenciais, os quais devem ser eliminados, tanto quanto possível, colocando os resíduos de forma homogénea, de modo a permitir uma distribuição e um transporte uniforme da água. É ainda de salientar a necessidade de uma aclimação “*in situ*” dos microorganismos [23, 77].

A recirculação de lixiviado pode ser feita através de resíduos em diferentes fases de decomposição. As diferentes células funcionam como reactores “*batch*” anaeróbios sequenciais, que optimizam as fases do processo de degradação. O lixiviado fornece humidade, solubiliza nutrientes, inocula os resíduos e remove os produtos de fermentação inibidores, como os ácidos orgânicos voláteis que são consumidos no reactor antigo. O lixiviado de uma célula nova ao atravessar uma célula na fase de maturação, com um consórcio de bactérias bem desenvolvido, terá o seu teor em carbono orgânico transformado em metano e dióxido de carbono. Quando volta à célula recente leva consigo um inóculo que vai ajudar ao estabelecimento da população microbiana, servindo, por outro lado, para elevar o pH, o que é favorável para as bactérias acidogénicas, aumentando a concentração dos ácidos orgânicos voláteis, que são consumidos no reactor maduro. Deste modo as características da célula nova atingem mais rapidamente a fase da maturação e as mais antigas podem ser reutilizadas [13, 23].

A recirculação é favorecida pelo aquecimento de lixiviados, que provoca uma diminuição mais rápida dos ácidos orgânicos voláteis, promovendo melhores condições para o desenvolvimento das bactérias metanogénicas. Evita-se, assim, que a entrada de líquido arrefeça o sistema, inibindo os processos de degradação. O aquecimento dos lixiviados pode ser obtido por recurso à energia proveniente do biogás [23, 86, 95].

Sob condições anaeróbias a remoção de azoto amoniacal, cuja concentração é muito elevada, por processos metabólicos é limitada, pelo que o único mecanismo para a sua depleção dentro do aterro é por arrastamento provocado pela infiltração de água no corpo de resíduos. A recirculação de lixiviados provoca uma diminuição na sua concentração resultando quantidades significativas de óxidos de azoto [3, 86].

Tem sido sugerido que ao fazer a recirculação de lixiviado devem ser retirados os metais pesados, por exemplo recorrendo a membranas [23].

A recirculação de lixiviados pode, contudo, apresentar os seguintes problemas: aumentar a produção de odor, interferir na operação do aterro, dificultar a molhagem uniforme dos resíduos [60].

### **1.1.2 Aterros - O Futuro**

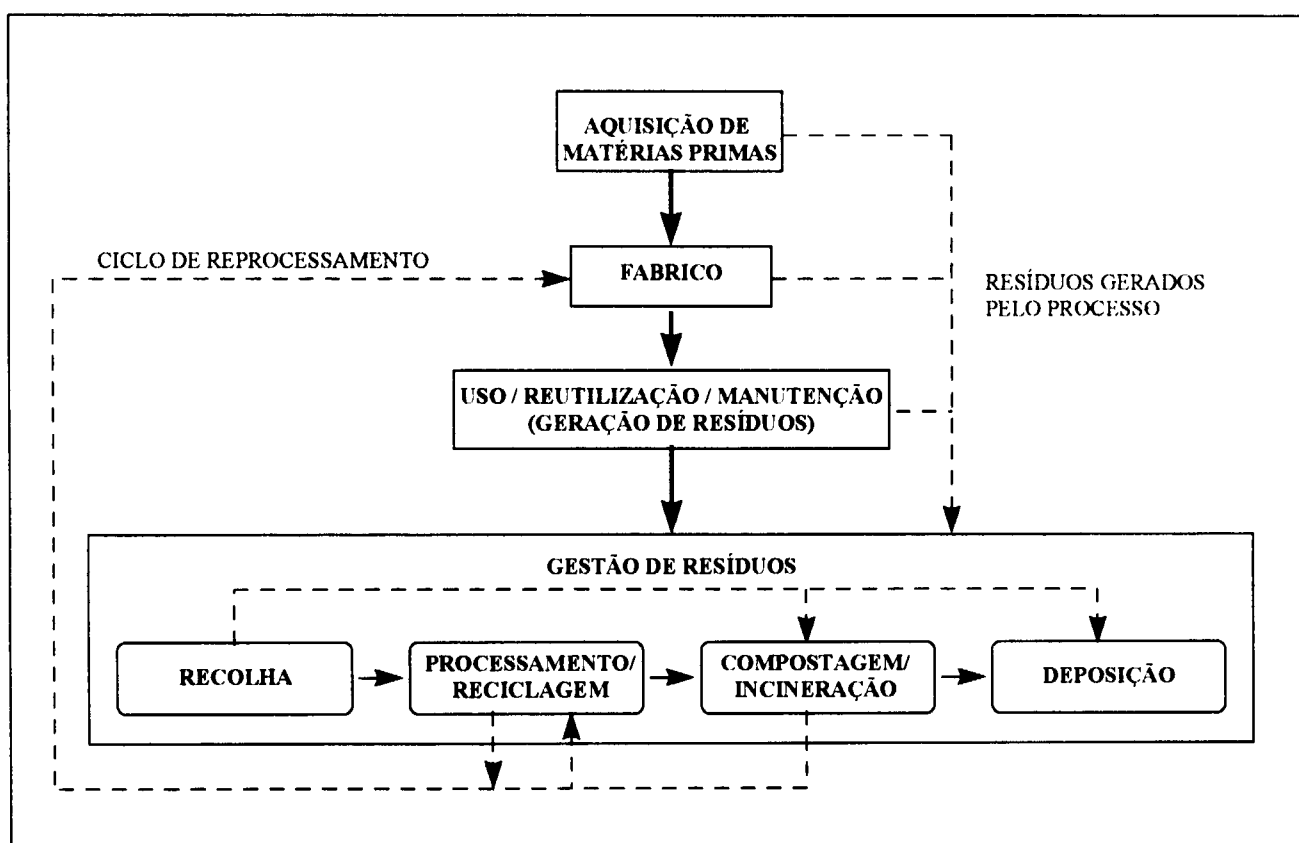
A implementação do princípio do desenvolvimento sustentado, segundo o qual cada geração deve tratar os seus resíduos, implica que o consumidor que produz resíduos deve providenciar (e pagar) todos os meios e medidas necessários de modo a assegurar que estes não têm um impacto inaceitável para a saúde pública ou para o ambiente nem a curto nem a longo prazo. Segundo a legislação da Comunidade Europeia esta responsabilidade civil só expira passados 30 anos [23, 40].

Deve-se, portanto, incitar as populações à redução do volume de resíduos. Neste sentido países como o Reino Unido (1995) e a Holanda introduziram uma taxa de aterro de modo a aplicar o princípio do “poluidor pagador” [22].

Por outro lado os resíduos devem ser seleccionados, reciclados ou reutilizados sempre que exista tecnologia disponível, de forma, não só a diminuir o volume a ser deposto em aterro, mas também a promover uma melhor gestão das matérias primas. Daí a importância da difusão e da implementação da política dos 3 R's (Reduzir, Reciclar, Reutilizar). A sua aplicação é conseguida através da separação de resíduos reaproveitáveis, dos centros de reciclagem, da incineração e da compostagem. A deposição de certos materiais, tais como, pilhas, medicamentos, tintas, lâmpadas de mercúrio e pesticidas, pode assim ser evitada, permitindo a redução de metais pesados [22, 76].

Actualmente a separação de materiais incide principalmente no papel, nos plásticos, no vidro, nos metais ferrosos e não ferrosos (principalmente alumínio) e nos resíduos de jardim e de construção civil. A União Europeia fixou metas e objectivos de recuperação de 25% para o papel, 46% para o vidro, 19% para o plástico e 100% para os metais ferrosos para o ano 2003 [22, 59, 76].

A gestão integrada de resíduos passa pela hierarquização de processos. Em primeiro lugar deve-se lutar pela redução dos resíduos, através, por exemplo, da produção de bens com um maior tempo de vida, passando então pela reciclagem de todos os resíduos onde esta prática é aplicável, segue-se a compostagem e depois a incineração, para resíduos com grande poder calorífico, tendo a capacidade para gerar energia, conforme a sequência descrita na Figura 1.2. Assim, só irão para o aterro os resíduos que não puderam ser tratados, ou são resultantes dos passos anteriores desta hierarquia [71]. No futuro vislumbram-se parques de gestão integrada de resíduos, fazendo a centralização de encaminhamento das diferentes correntes de resíduos. Unidades de tratamento de águas residuais, de lamas, de lixo compostado e lixo ecológico e de resíduos sólidos urbanos e ainda incineradores e unidades de reciclagem, têm entradas e saídas que podem ser integradas resultando num processamento mais eficiente dos resíduos. Os aterros deste sistema serão reutilizáveis permitindo a escavação dos resíduos para inspeção e novo enchimento como parte da gestão integrada [9, 71, 95].



**Figura 1.2 - Ciclo de vida da gestão integrada de resíduos [99].**

O sistema de gestão integrada de resíduos deve incluir:

- recolha e transporte,
- separação (em instalações de recuperação de material e centros de “drop-off”),
- tratamento (compostagem, combustão, etc.),
- enterro ou deposição,
- reciclagem [99].

Verifica-se nos países desenvolvidos uma tendência para depor somente em aterro os resíduos que já não podem seguir nenhuma das vias enumeradas. Actualmente nos Estados Unidos da América as leis ambientais em vigor aumentaram o custo de deposição/tratamento resíduos não reutilizáveis, tais como aterros e incineração, encorajando a reutilização. A Alemanha já legislou a proibição de deposição futura de resíduos combustíveis, na Dinamarca a deposição deste tipo de resíduos está proibida após 1997 e a legislação francesa, com data de Julho de 1992, prevê que a partir do ano 2002 só sejam depositos em aterro resíduos finais, conforme descrito nas Figuras 1.3 e 1.4. Sendo estes essencialmente sólidos e minerais, não deverão ser reactivos, e o seu potencial poluente deve residir unicamente nos metais pesados de fraca mobilidade. Devem ainda ser estabilizados de modo a que os seus lixiviados estejam de acordo com os limites legislativos [40, 50, 65, 110].

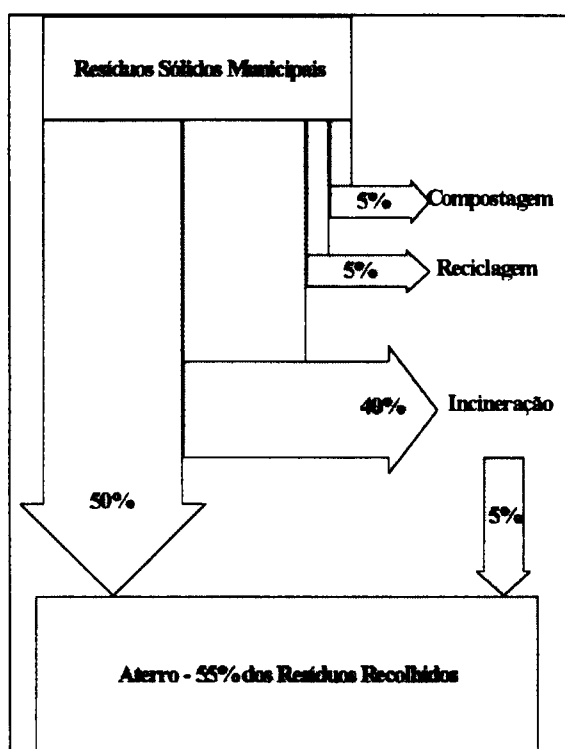


Figura 1.3 - Gestão de resíduos em 1995 em França (percentagens em peso seco) [50]

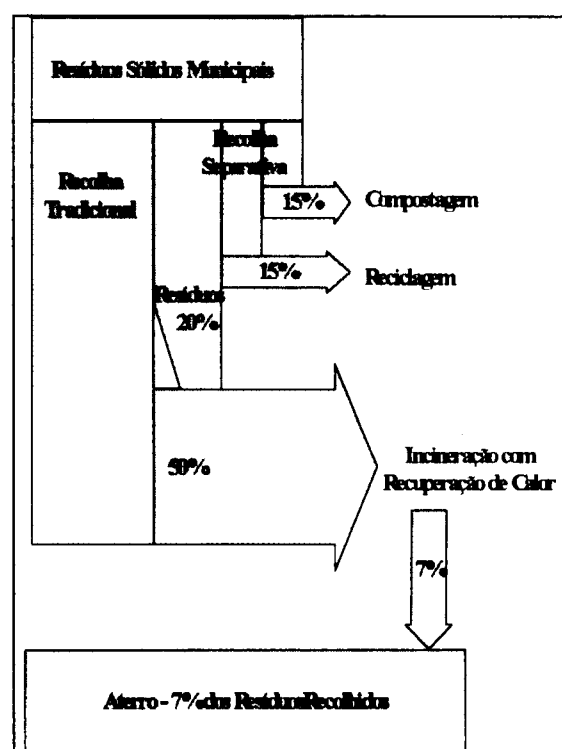


Figura 1.4 - Gestão de resíduos em França, previsão para o ano 2002 (percentagens em peso seco) [50]

As novas políticas de separação, reciclagem e reutilização já estão a surtir efeito na qualidade dos lixiviados produzidos em alguns Estados Membros da Comunidade Europeia, nomeadamente na Alemanha, onde a quantidade de resíduos orgânicos e inorgânicos já sofreu uma redução, tendo provocado uma diminuição da fase acidogénica, e na Dinamarca, onde já se verificou redução na concentração de poluentes presentes nos lixiviados. O país que realiza uma maior percentagem de tratamento de resíduos no local de deposição é a Alemanha, com cerca de 37%, enquanto outros países membros não realizam qualquer tipo de tratamento, a maioria dos Estados fica-se pelos 10% [31, 36]. Em Portugal Decreto Lei nº 488/85, de 25 de Novembro, publicado no D.R. nº 27/85, define uma linha de orientação em matéria de gestão de resíduos impondo aos produtores destes os deveres de organizarem e manterem actualizados inventários referentes aos resíduos produzidos ou recolhidos e facultarem às entidades competentes as informações convenientes, a Portaria nº 768/88, de 30 de Novembro, publicada no D.R. 277/88, regulamenta a execução desses deveres no domínio dos resíduos sólidos urbanos.

O pré-tratamento de resíduos pode ser feito por via mecânica, sendo em primeiro lugar triturados, seguido-se uma separação mecânica, e mecânico-biológica, neste processo após o tratamento mecânico referido anteriormente os resíduos são compostados ou processados por digestão anaeróbia, havendo neste último caso produção de biogás e obtendo-se um produto semelhante ao da compostagem. Outros processos de pré-tratamento são o térmico e a adição de enzimas que promovem a hidrólise dos materiais, e intensificam as condições acidogénicas e metanogénicas [7, 22, 71, 84, 95, 107].

O tratamento dos resíduos está directamente relacionado com o tipo desses resíduos. Estes, assim como os resíduos finais encontram-se descritos nas Tabelas 1.1 e 1.2, respectivamente.

**Tabela 1.1 - Tratamentos de resíduos antes da deposição [50].**

<b>CATEGORIAS DE RESÍDUOS</b>	<b>TRATAMENTOS OPCIONAIS</b>
Resíduos Orgânicos	Compostagem - Metanização
Papel	Reciclagem - Incineração
Vidro	Reutilização - Reciclagem
Plástico	Reciclagem - Incineração
Metal	Reciclagem

**Tabela 1.2 - Recuperação energética e resíduos finais nos tratamentos de resíduos [50].**

<b>TRATAMENTO</b>	<b>RECUPERAÇÃO</b>	<b>RESÍDUO FINAL</b>
Incineração	Energia Eléctrica	Cinzas de Fundo - Cinzas Voláteis
Reciclagem	Materiais	Materiais Não Recicláveis
Compostagem	Composto	Materiais Não Compostáveis

A compostagem provoca uma rápida degradação, em condições aeróbias, dos materiais orgânicos degradáveis, aumentando a humificação e moderando assim o desenvolvimento da fase acidogénica durante a degradação anaeróbia. A deposição de resíduos compostados tem ainda a vantagem de fornecer um inóculo para o início da metanogénese [3, 22, 71, 107]. O produto da compostagem pode ser utilizado como material de cobertura ou biofiltro, controlando a entrada de água e servindo de tampão, podendo remover metais pesados do lixiviado e alguns componentes do biogás em condições alcalinas (evitando a solubilização dos metais). A sua capacidade tampão é favorável à actividade das bactérias metanogénicas, tendo a vantagem de não aumentar a carga orgânica e não atrair animais. Além disso, como a perda de massa devida à biodegradação é negligenciável e dada sua baixa permeabilidade, absorve água controlando o caudal, pelo que é especialmente indicado para cobertura provisória. Serve ainda de biofiltro às incrustações, filtra componentes sulfurados e clorados e constitui uma fonte de nutrientes, azoto e fósforo, para a decomposição [17].

A incineração tem a vantagem de reduzir o volume dos resíduos em cerca de 70% a 90% e produzir energia (transforma o lixo em energia). Contudo, deve ser correctamente operada de modo a prevenir a emissão de poeiras e outros materiais tóxicos, como as dioxinas [22, 71]. Países como a Suíça, Japão, França, Alemanha, Suécia e Dinamarca incineram 50% dos resíduos não recicláveis. Estes resíduos são depositos em aterros em quantidades significativas, sendo os restantes armazenados ou utilizados na construção de estradas e fins semelhantes, como acontece na Dinamarca, França, Alemanha e Holanda em quantidades que vão dos 40 aos 60%. Este tipo de resíduos tem impactes ambientais uma vez que ainda são quimicamente reactivos [35, 110].

Remover e reprocessar os resíduos nos aterros estabilizados pode ser um processo interessante. Pode permitir a reciclagem de alguns materiais, a recuperação de energia por incineração ou produção de gás dos compostos cuja decomposição não foi total, pode servir de cobertura em aterros recentes e, principalmente, permite a reutilização do espaço [37]. A utilização de resíduos estabilizados em novos aterros resulta na redução da mobilidade de metais pesados e na redução de poluentes no lixiviado, diminuindo por isso o volume de cobertura necessário [49].

A deposição de resíduos a grande profundidade é uma alternativa aos aterros actuais que tem como vantagens o aumento do percurso dos contaminantes, pois estes não têm acesso directo à superfície, minimizando a sua dissolução nas águas superficiais; o aumento da protecção do lixo às variações climáticas e à erosão; uma menor acessibilidade do oxigénio livre e uma redução da permeabilidade, o que acontece principalmente com rochas plutónicas. Por outro lado o extracto de solo onde são colocados não tem nenhum valor em termos de utilização. A principal desvantagem são os elevados custos de exploração, desenvolvimento e monitorização destes sistemas [10].

## 1.2 Lixiviados

Lixiviado é água que contém determinadas quantidades de substâncias em solução, resultante da percolação através de um meio filtrante (solo ou outros materiais) contendo substâncias solúveis. Os lixiviados recolhidos no fundo dos aterros resultam, não só da percolação da água das chuvas, correntes não controladas, e da água irrigada para o interior do aterro, como também da humidade inicialmente existente dos resíduos. Quando a capacidade de retenção de água pelos lixos é atingida origina-se um movimento de água dentro do aterro [10, 76, 93].

Os lixiviados dos aterros sanitários formam-se quando a água é percolada através dos resíduos incorporando produtos orgânicos e inorgânicos derivados de processos de extracção física e hidrolítica e fermentativos. Estes lixiviados contêm geralmente concentrações elevadas de matéria orgânica solúvel, nomeadamente carbono orgânico, e iões inorgânicos, tais como potássio, amónio, e metais pesados. Estes materiais podem degradar a qualidade das águas superficiais (matando a vida existente, plantas aquáticas e peixes, quer por destruição dos ovos quer por falta de alimentos) e/ou subterrâneas até algum tempo depois do aterro ser selado [11, 46, 101].

Embora a poluição das águas subterrâneas tenha um maior impacte, a sua descarga superficial pode ser um problema significativo, como aconteceu em 1996 nos Estados Unidos, quando cerca de 11 milhões de litros de lixiviado do aterros de Adair Village tiveram que ser descarregados, durante 22 dias, no rio Willamette, de modo a evitar o seu transbordo e a sua infiltração no solo. Deste modo é muito importante aquando da tomada de decisão sobre a localização de um aterro, o conhecimento da hidrologia da zona, de maneira a afastar o aterro de lençóis freáticos, da pluviosidade média da região, da taxa de infiltração e de evaporação [10, 76, 79].

Inicialmente, a quantidade de lixiviado que deixa o aterro é intermitente devido à passagem da água pelos canais de resíduos. Ao longo do tempo a produção de lixiviado torna-se mais consistente e será igual à água que percola através do aterro, havendo no entanto um desfaseamento temporal, durante o qual os lixos incorporam humidade [71].

Na análise dos lixiviados e na sua interferência com o meio receptor é necessário ter em consideração a análise do próprio lixiviado, a taxa de produção de lixiviados em relação à quantidade total de um determinado material, a permeabilidade à água do material depositado, o subsolo sobre o qual serão depositados os resíduos, a quantidade prevista de água anual que passa através do material, a qualidade da água subterrânea subjacente, a espessura do lençol de água, o nível a que este se encontra, a direcção do escoamento e a sua velocidade. Em alguns casos, há ainda que considerar as possíveis interacções com outros materiais ou com a própria água. Um outro factor a ser considerado são lixiviados com diferentes concentrações de contaminantes que se geram em todo o volume do aterro, devido à falta de uniformidade dos resíduos depositados e às diferentes fontes de formação de contaminantes [76].

Apesar da construção dos aterros dever prevenir a fuga de lixiviados para o meio envolvente, é de realçar a capacidade de depuração nas águas subterrâneas, onde as condições são anaeróbias fortemente reductoras, contribuindo para a degradação de contaminantes [15, 16, 39, 55]. Alguns estudos [68, 88] demonstraram que a 6 metros de distância (no sentido do caudal dos lençóis das águas subterrâneas) a maioria dos compostos presentes no lixiviado que deixa o aterro após ter sofrido a degradação na fase metanogénica deixaram de ser detectados. Os principais processos de atenuação que têm lugar nas águas subterrâneas são a diluição, a sorção e a degradação. A diluição é mais importante a partir dos 60-70 até os 120 metros de distância do aterro. Como a maior parte da atenuação se dá nos primeiros 60 metros o processo predominante é a sorção nos sedimentos do aquífero que têm baixa concentração de carbono orgânico (cerca de 0.03%), pois os seus poros estão disponíveis para reterem compostos orgânicos. A degradação dá-se nos primeiros 30 metros devido ao ambiente metanogénico e sulfato redutor, depois até aos 75 metros as condições tornam-se ferro reductoras, após o que se tornam magnésio e nitrato reductoras. Neste estudo a partir dos 250 metros de distância do aterro as condições tornaram-se aeróbias.

O estabelecimento de legislação da qualidade de descarga de lixiviados é bastante difícil pois depende fortemente do meio receptor e da sua capacidade de diluição e atenuação. Deve no entanto ser assegurado que não provoca problemas nos aquíferos e que os custos e impactes ambientais indirectos são compatíveis com os tratamentos requeridos [36]. Deste modo as águas subterrâneas ou superficiais afectadas pela introdução de lixiviado devem estar de acordo com os limites definidos no Decreto-Lei nº 74/90 de 9 de Março.

Um factor de grande importância é a monitorização dos lixiviados. Esta deve ser estabelecida de modo a garantir informação sobre a quantidade e a qualidade dos lixiviados e a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Pode compreender a verificação das previsões de migração do contaminante, a detecção de contaminantes no abastecimento público para assim proteger a saúde pública, a execução de um plano de recolha de lixiviado, a protecção dos operadores e um processo de fornecer dados que possam informar o público. A frequência e localização dos pontos de amostragem deve permitir a detecção de concentrações elevadas antes de haver uma grande migração do aterro, os pontos de recolha devem ser seleccionados de modo a que seja possível uma correlação entre a atenuação, a distância ao aterro e o tempo. Os procedimentos de recolha, preservação e armazenamento de amostras devem ser definidos em função da acessibilidade e do tamanho dos pontos de amostragem, o seu carácter químico, características hidráulicas, os contaminantes que se pretende estudar, a época do ano e objectivo do estudo [10, 36].

### 1.3 Composição dos Resíduos

Um dos factores determinantes das características dos lixiviados é o tipo de resíduos depositados nos aterros, pois estes condicionam frequentemente o ambiente químico para a atenuação dos mesmos. O tipo de resíduos depositado é grandemente influenciado pela cultura e desenvolvimento da sociedade, variando por isso com os países e origens e ainda com a estação do ano [11, 71, 77].

O conhecimento da origem e tipo de resíduos sólidos, juntamente com a composição e taxas de produção, é o conhecimento básico exigido para o projecto e operação de qualquer tipo de manuseamento que se pretenda dispensar aos lixos. As fontes de resíduos sólidos urbanos incluem residências, comércio, instituições, construção e demolição de edifícios e serviços municipais.

As mudanças de tecnologia e a modificação de hábitos sociais criam uma constante alteração do tipo de resíduos. Por exemplo a crescente utilização de plásticos e o uso de comida congelada, reduz a quantidade de resíduos orgânicos domésticos, mas por outro lado, aumenta o mesmo tipo de resíduos nas instalações agrícolas e industriais, ao mesmo tempo que existe um acréscimo de restos de embalagens [76].

Nos Estados Unidos a “U.S. Environmental Protection Agency” (U.S. EPA) estimou a produção de resíduos pela sociedade actual num valor acima de 180 milhões de toneladas de resíduos urbanos por ano (à qual corresponde uma produção diária por pessoa de 1.8 quilogramas), estimando para o ano 2000 um valor de 216 milhões de toneladas. Ou seja, o lixo aumenta mais depressa que a própria população. Em Portugal cada cidadão produz actualmente uma média de 925 g/dia (1 kg na área metropolitana do Porto), num total de 3.2 milhões de toneladas por ano em todo o território. Na Tunísia os resíduos gerados diariamente por cidadão são 500 g [59, 65, 71].

A composição característica dos resíduos sólidos urbanos de alguns países é apresentada na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3 - Composição de resíduos sólidos urbanos em alguns países.**

Composição	Tailândia - Chiang Mai [44]	Canadá - Edmonton's Strathcona [103]	Itália - Turim [109]	Estados Unidos da América [71]	Israel [81]	Nigéria [81]	Portugal - Porto [59]	Tunísia [65]
	Peso Seco (%)							
Matéria Orgânica	25.9	21.0	28.7	39.0	57.8	70.0	54.2	68
Papel e cartão	10.8	42.0	24.8	37.0	30.3	10.0	20.7	12
Plásticos	8.3	8.5	8.5	7.0	4.4	-	11.1	7
Vidro e Cerâmica	7.4	-	14.4	5.0	3.0	-	4.4	2
Metal	2.5	3.0		6.0	3.1	-	2.1	4
Têxteis	2.0	4.0	3.4	-	-	-	4	3
Outros	43.3	17.0	20.2	6.0	-	-	4.5	4

### Composição Química

Os principais constituintes químicos são o carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre, estando presentes em concentrações reduzidas sais e metais pesados, tais como o ferro e o magnésio. Tipicamente os sólidos presentes são vistos como uma mistura de materiais combustíveis e não combustíveis.

### Características Físicas

As propriedades físicas mais importantes, com vista ao tratamento final, são a massa específica, o teor em humidade, o tamanho e distribuição das partículas e a porosidade dos resíduos compactados [76].

A massa específica e humidade característica dos resíduos sólidos urbanos podem ser vistas na Tabela 1.4 [97].

**Tabela 1.4 - Massa específica e humidade características dos resíduos sólidos urbanos.**

	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		H (%)	
	gama	típico	gama	típico
Normalmente Compactado	360 - 500	450	15 - 40	25
Bem Compactado	590 - 740	600	15 - 40	25

### Propriedades Biológicas

A fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (excluindo plástico, borracha e couro) pode ser classificada em compostos solúveis, hemicelulose, celulose, gorduras, óleos, ceras, lenhina, lenhocelulose e proteínas. A característica mais importante é que praticamente todos estes componentes orgânicos podem ser convertidos biologicamente em gases e sólidos orgânicos e inorgânicos relativamente inertes [76].

A madeira pode lixiviar para as águas subterrâneas sob a forma de dióxido de carbono, cetonas, ácidos orgânicos, fenol, amoníaco, nitritos e nitratos ou pode ser incorporada no protoplasma microbiano sob a forma de amónia, carbono, fósforo e potássio, podendo ainda escapar para a atmosfera sob a forma de dióxido de carbono, metano, ácidos voláteis, azoto, amónia, sulfureto de hidrogénio e mercaptanos. No entanto, a lenhina degrada muito lentamente sob condições anaeróbias [71].

Resíduos constituídos por frutas e vegetais são produzidos em grandes quantidades nos mercados distribuidores, podendo constituir uma fonte de problemas nos aterros municipais devido à sua grande degradabilidade. Uma boa maneira de depor estes lixos, que podem ser recolhidos separadamente, é usando processos de digestão anaeróbia. Entre outras vantagens pode ser gerada electricidade e é poupado algum volume de aterro [102].

O papel pode lixiviar para as águas subterrâneas sob a forma de dióxido de carbono, ácidos orgânicos, fenol, amoníaco, nitritos e nitratos ou à semelhança da madeira, parte pode ser incorporada pelos microorganismos e parte escapar para a atmosfera sob a forma dos compostos anteriormente referidos.

A maioria dos plásticos e os vidros são essencialmente inertes.

Os metais mantêm-se praticamente inertes no aterro, podem contudo estar presentes no lixiviado como sulfato de cálcio e magnésio, bicarbonatos de ferro, cálcio e magnésio, óxidos de ferro, zinco e cobre.

Os resíduos têxteis são considerados relativamente inertes, podendo os minerais presentes nas fibras naturais ser oxidados e reduzidos, tal como a madeira e o papel, uma parte fica retida no protoplasma, outra escapa para a atmosfera, contendo os mesmos compostos destes dois materiais. Podem ainda lixiviar para as águas subterrâneas como dióxido de carbono, cetonas, ácidos orgânicos, sulfatos, fosfatos, amoníaco, nitritos e nitratos.

O couro apresenta um comportamento idêntico aos resíduos têxteis diferenciando-se pela presença de compostos sulfurados reduzidos no protoplasma microbiano.

A borracha sintética mantém-se inerte enquanto que a natural se decompõe muito lentamente.

Os restantes resíduos são relativamente inertes, os minerais solúveis na água contidos nas cinzas podem lixiviar para as águas subterrâneas, dependendo do valor do pH [71].

Sempre que num aterro são adicionados resíduos industriais são necessárias precauções extra pois estes podem colocar problemas adicionais, dependendo da sua natureza, fundamentalmente da sua perigosidade e toxicidade [54].

#### **1.4 Co-Deposição de Lamas de E.T.A.R.'s**

A incorporação de lamas de digestores anaeróbios no aterro constitui não só uma solução para a deposição de lamas provenientes do tratamento de águas residuais como também ajuda na gestão do aterro pois provoca uma grande redução do teor de CQO dos lixiviados. A lamas provenientes de E.T.A.R.'s caracterizam-se predominantemente pela presença de nutrientes, metais pesados, compostos químicos orgânicos e organismos patogénicos. Estas lamas apresentam um aspecto gelatinoso e um elevado teor de água [11, 38, 82, 93, 94].

A co-deposição de lamas tem a vantagem de assegurar a humidade dentro do aterro, fornecer microorganismos anaeróbios necessários à decomposição, ter capacidade tampão e fornecer nutrientes. Mesmo na co-deposição de lamas contendo metais pesados, as oportunidades de atenuação prevalecem durante as fases acidogénica e metanogénica [3, 66, 77, 82, 93].

Na Comunidade Europeia cerca de 59% das lamas são depositadas em aterros [104].

Contudo, quando as condições metanogénicas já se encontram estabelecidas, ou em franco desenvolvimento, a adição de lamas parece não ter qualquer efeito. Deve-se, contudo, ter o cuidado de as lamas não terem um pH excessivamente baixo, capaz de afectar a capacidade tampão do aterro. Podem ainda introduzir compostos tóxicos no aterro, ou compostos que não sendo potencialmente tóxicos, podem contribuir para a degradação do equilíbrio microbiano, como é o exemplo da introdução de sulfato, que vai provocar um desenvolvimento das bactérias sulfato-redutoras que vão competir com as bactérias acidogénicas por nutrientes. De qualquer modo as lamas só devem ser depositadas em aterros com uma elevada carga orgânica [3, 8, 107].

Estudos feitos na Rússia, onde o problema de deposição de lamas é particularmente agudo, demonstram que a razão ótima de lamas / resíduos é de 1:1.2, sendo o teor de água no corpo de resíduos de 66% [57]. Deve referir-se que esta razão se situa acima dos valores normalmente recomendados.

A solução preferencial dada às lamas é a deposição no solo, onde promovem a fertilização dos solos e a reciclagem de nutrientes através de processos de aminação e mineralização, volatilização de  $\text{NH}_3$  e adsorção de  $\text{NH}_4^+$ , nitrificação e desnitrificação, lixiviação de nitratos, imobilização de azoto, absorção de fosfatos, regulação da acidez e remoção de alumínio. É ainda de destacar a sua capacidade de permuta iónica. As principais desvantagens são a introdução de elevados teores de metais pesados no solo, colheitas e floresta, a degradação da qualidade da água e sistemas aquáticos devido ao aumento das concentrações de CQO e metais pesados, a presença na atmosfera de cádmio, mercúrio e chumbo, os efeitos na saúde humana devido à toxicidade dos nitratos, cádmio, entre outros. O próprio transporte de lamas é, nos Estados Unidos, sujeito a determinadas condições para que seja concedida permissão. Por este motivo a sua deposição em aterros sanitários é uma alternativa a ser considerada [38, 82, 93, 94].

Em Portugal, o Decreto-lei nº 446/91 de 22 de Novembro publicado no D.R. 269/91, estabelece o regime de utilização agrícola das lamas de depuração e a Portaria nº 176/96 (2ª série) do D.R. 230/96 de 3 de Outubro, determina os valores permitidos para a concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas e nas lamas para utilização na agricultura como fertilizantes, bem como as quantidades máximas que poderão ser introduzidas anualmente nos solos agrícolas.

Em Fevereiro de 1993, a “Environmental Protection Agency” (U.S. EPA) implementou a “Sewage Sludge Use and Disposal Regulations (Part 503 Standards)” que regulamenta as seguintes opções de deposição de lamas:

- lama que é aplicada no solo, distribuída ou comercializada;
- lama que é deposta em locais próprios ou em aterros dedicados;
- lama que é incinerada em incineradores próprios.

Os limites de concentração de poluentes específicos incluídos na regulamentação são baseados numa avaliação científica do risco tendo em conta os limites humanos e a exposição ecológica dos contaminantes das lamas. Foi introduzido o termo “biossólido” para descrever lamas sólidas que podem ter aplicações benéficas, passando a ser designadas por “lamas” as que não são passíveis de reutilização [104].

## **1.5 Processos de Produção de Lixiviados**

### **1.5.1 Processos Bioquímicos**

Os mecanismos que regulam a transferência de massa entre os resíduos e a água e que dão origem a lixiviados, podem ser divididos em três tipos:

- hidrólise dos resíduos sólidos e degradação biológica,
- solubilização de sais solúveis existentes no lixo,
- arrastamento de partículas.

As primeiras duas categorias são as que têm maior influência na qualidade de lixiviado produzido [11]. Na ausência de um impedimento ou inibidor, a capacidade de atenuação é comandada pela entrada de humidade e nutrientes e consumada pelas inter-relações entre os processos de degradação biológica [77]. Esta dá-se por processos aeróbios, limitados à camada superficial do aterro, onde o oxigénio pode aceder, e a processos anaeróbios, presentes em todo o volume do aterro onde a difusão de oxigénio não é possível, sendo por isso o processo anaeróbio o mais significativo. Neste caso a concentração dos poluentes solúveis é elevada e o decaimento com o tempo é lento [11, 81].

Na Figura 1.5 estão representados ambos os processos e suas fases: Fase Inicial (I), Fase de Transição (II), Fase Acidogénica - com formação de ácido (III), Fase Metanogénica - com formação do metano (IV) e Fase de Maturação Final (V), sendo a (III) e a (IV) as de maior importância. Estas fases subsistem em simultâneo em diferentes zonas dentro do aterro, em função do tempo de deposição dos materiais e da sua velocidade de decomposição [11, 78].

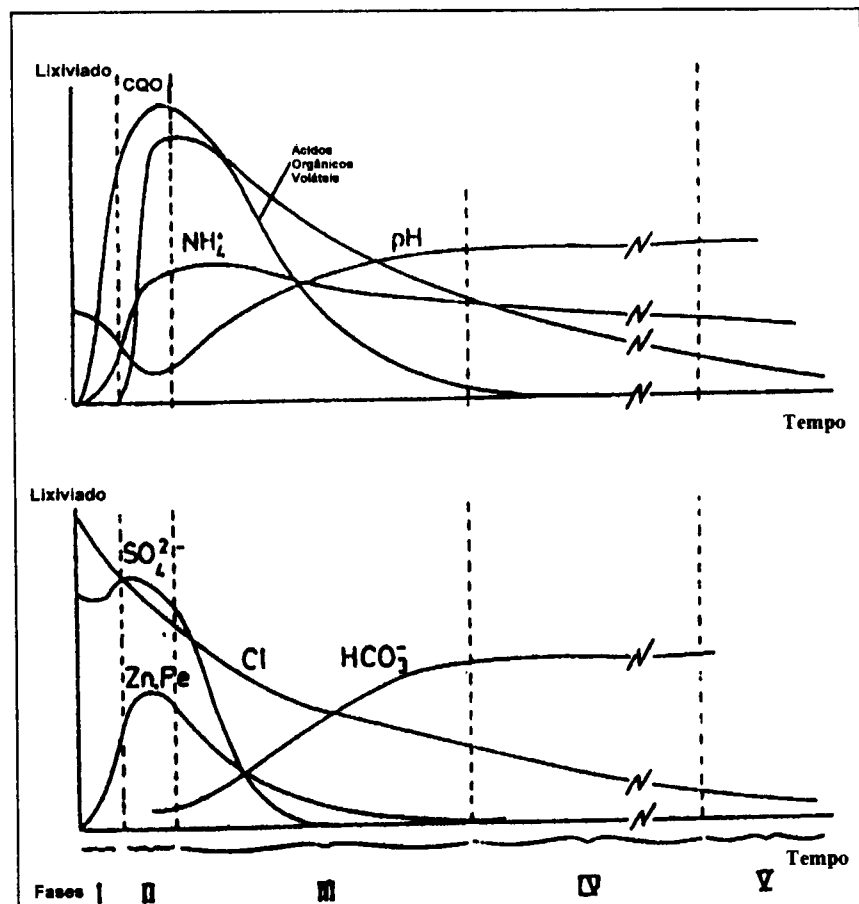


Figura 1.5 - Fases do processo de estabilização de um aterro ao longo do tempo [78].





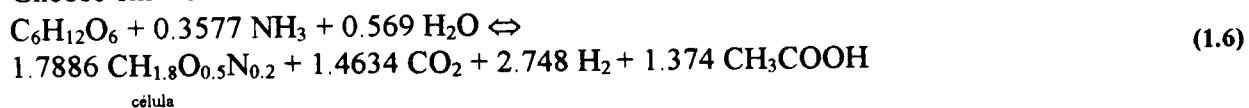
Os sulfuretos produzidos podem precipitar sais metálicos, tais como, ferro, manganésio e metais pesados (cádmio, níquel, zinco e chumbo) que foram dissolvidos pela fermentação ácida, formando, na fase metanogénica, a pH alcalino, sulfuretos metálicos, o que reduz a intensidade dos odores. A concentração destes metais pode assim ser reduzida para níveis quase indetectáveis, resultando na atenuação dos efeitos potencialmente inibitórios e tóxicos destes. A cor escura dos resíduos que sofreram decomposição anaeróbia deve-se à formação destes compostos. Para o ferro a equação é a seguinte [11, 77, 76]:



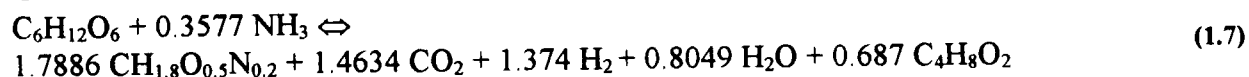
A diminuição do pH é provocada pela produção elevada de ácidos gordos voláteis e da elevada pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , este combina-se com a água e solubiliza o cálcio e o magnésio, aumentando a dureza do lixiviado.

Os principais ácidos gordos voláteis intervenientes na fermentação anaeróbia são o ácido láctico, o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido propiónico, e o ácido butírico. De todos, o principal é o ácido acético, que posteriormente dá origem a metano e dióxido de carbono. O ácido láctico só aparece em fases muito precoces do processo de metanogénese, uma vez que se decompõe rapidamente. O ácido propiónico é inibidor da metanogénese, quando em concentrações significativas (da ordem de grandeza das dos outros ácidos). Todos acabam por dar origem a ácido acético, apesar do ácido fórmico poder ser utilizado directamente por algumas espécies de bactérias [11, 71, 76]. As equações seguintes traduzem a transformação de glicose em ácido acético, propiónico e butírico e ainda a dos dois últimos no primeiro [96]:

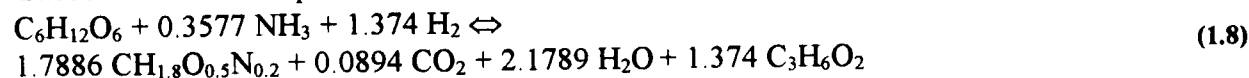
Glicose em Ácido Acético



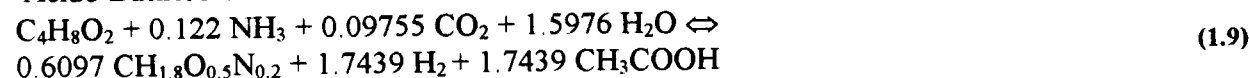
Glicose em Ácido Butírico



Glicose em Ácido Propiónico



Ácido Butírico em Ácido Acético



Ácido Propiónico em Ácido Acético



O aumento da concentração de aniões e catiões é devido à lixiviação do material muito solúvel, incluindo o disponível na massa inicial de resíduos, e que é tornado acessível devido à degradação de substâncias orgânicas. Os processos anaeróbios iniciais são realizados por uma população mista de microrganismos anaeróbios, composta por bactérias estritamente anaeróbias e anaeróbias facultativas, aparecendo também fungos (embora a maioria dos fungos anaeróbios não façam parte do ecossistema do aterro), leveduras e actinomicetos. Os protozoários anaeróbios prevalecem contribuindo para a metanogénese, sendo no entanto incapazes de degradar a celulose, estes microrganismos enquistam em condições secas podendo assim sobreviver e disseminar-se. O consórcio de bactérias mesófilas é responsável pelo aumento de temperatura nos resíduos em decomposição, que vão sendo progressivamente aquecidos até que a temperatura atinge valores característicos das bactérias termófilas. Por outro lado, as bactérias anaeróbias facultativas ajudam à decomposição de materiais e à redução do potencial redox de modo a permitirem o crescimento das bactérias metanogénicas. Estas são extremamente sensíveis à presença de oxigénio e necessitam de um potencial redox abaixo dos -330 mV para se encontrarem activas. Os processos microbiológicos que ocorrem nos aterros estão representados na Figura 1.6. O lixiviado desta fase é caracterizado por valores de CBO<sub>5</sub> elevados (normalmente >10 000 mg/l), elevadas razões CBO<sub>5</sub>/CQO (normalmente >0.7), pH ácido (5-6) e elevada concentração de amónia (normalmente 500 - 1000 mg/l), esta última devido à hidrólise e fermentação dos compostos proteicos. A condutividade nesta fase é muito elevada [3, 11, 71, 76, 109].

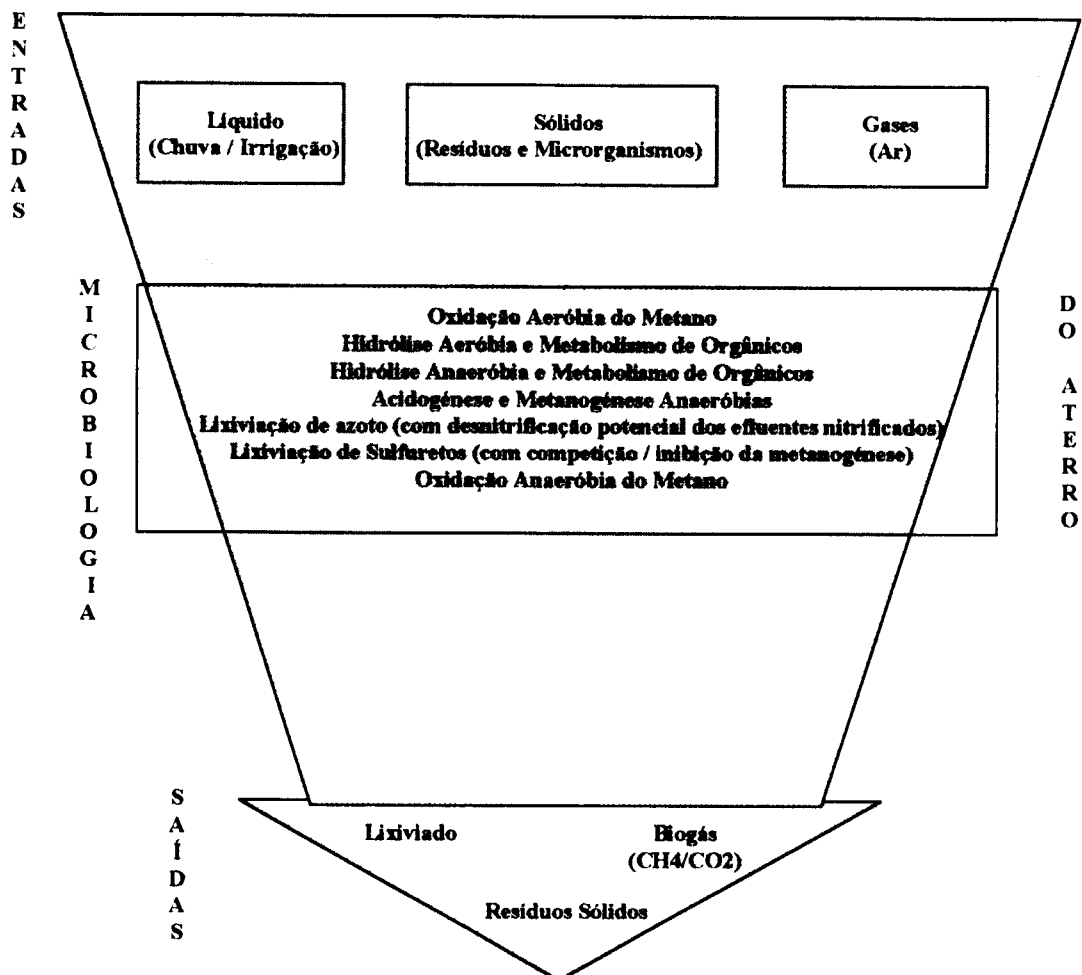
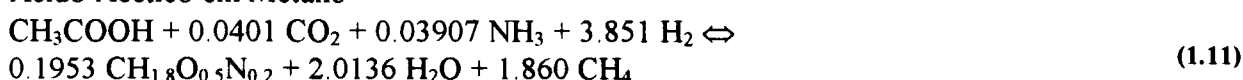


Figura 1.6 - Processos microbiológicos em aterros [3].

A segunda fase (Fase III da Figura 1.5) é a anaerobiose intermédia e começa com o lento crescimento das bactérias metanogénicas. Este crescimento pode ser inibido pelo excesso de ácidos orgânicos voláteis que são tóxicos para estas bactérias em concentrações de 6000 - 16000 mg/l. A concentração em metano no gás aumenta, enquanto que a de hidrogénio, dióxido de carbono e ácidos gordos voláteis diminui. A concentração de sulfato também diminui devido à redução biológica. A conversão dos ácidos gordos provoca um aumento do pH e da alcalinidade com uma consequente diminuição da solubilidade e complexação / precipitação do cálcio, manganésio e metais pesados (precipitados como sulfuretos). A condutividade diminui. A amónia é libertada, correspondendo a 75% do azoto total, uma vez que não é convertida em ambiente anaeróbio [10, 11, 42, 100]. A conversão do ácido acético e do dióxido de carbono em metano é realizada de acordo com as equações seguintes [96]:

**Ácido Acético em Metano**



**Dióxido de Carbono em Metano**

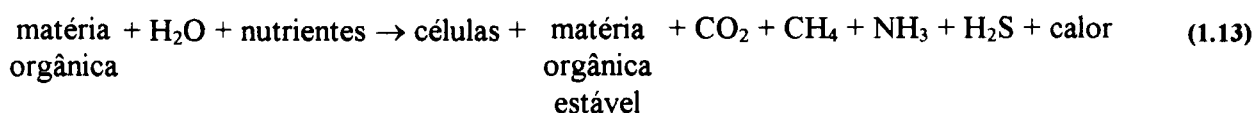


A terceira fase da degradação anaeróbia (Fase IV da Figura 1.5) é caracterizada pela fermentação metanogénica realizada pelas bactérias metanogénicas, organismos presentes no solo e nos esgotos. A gama de pH tolerada por estas bactérias é extremamente limitada e situa-se entre 6-8. Nesta fase, a composição do lixiviado é caracterizada por valores de pH praticamente neutros, baixas concentrações de ácidos orgânicos voláteis (convertidos em biogás) e de sólidos totais, enquanto que o biogás apresenta um teor em metano de cerca de 50%, podendo apresentar valores superiores. Isto confirma o facto de que a solubilização da maioria dos componentes orgânicos diminui nesta fase de operação do aterro, ainda que o processo de estabilização dos resíduos continue por vários anos.

Os lixiviados produzidos durante esta fase são caracterizados por valores de CBO relativamente baixos e razões CBO/CQO também baixas. A amónia continua a ser libertada. Esta fase processa-se normalmente entre os 180 e os 500 dias [10, 11, 100].

A quarta fase da degradação anaeróbia (Fase V da Figura 1.5), a maturação, caracteriza-se pela diminuição da actividade de degradação, com redução da produção de biogás, o reaparecimento de espécies oxidadas e substâncias húmicas [66].

A equação genérica que traduz a porção biodegradável da fracção orgânica dos resíduos que pode ser convertida biologicamente, sob condições anaeróbias, em biogás constituído na sua maioria (99%) por dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, e metano, CH<sub>4</sub>, é a seguinte [76]:



Durante a produção de biomassa as células utilizam a energia libertada durante estas reacções químicas [96].

Na Figura 1.7 resumem-se os passos da degradação biológica da fracção orgânica.

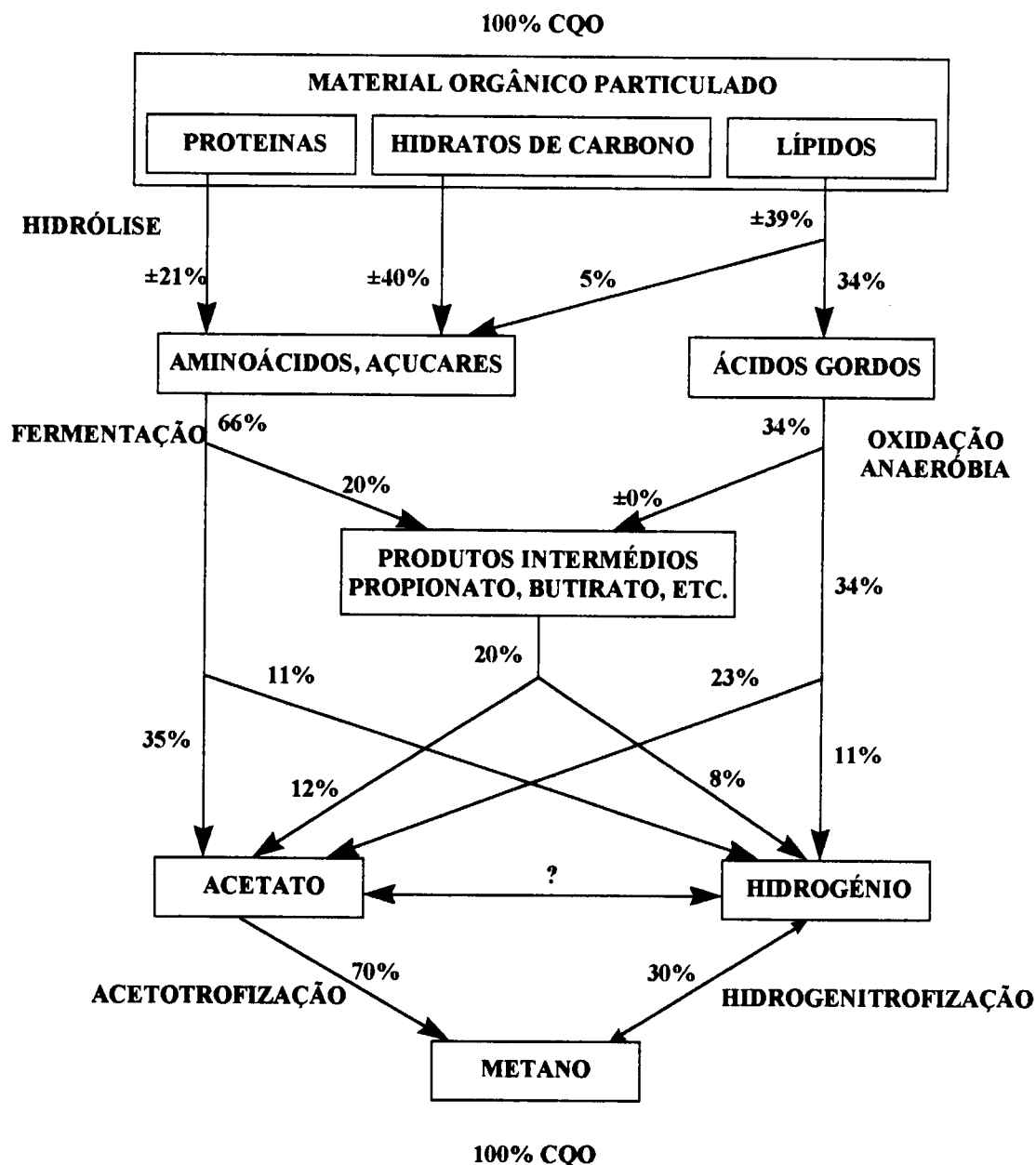


Figura 1.7 - Esquema de degradação da fracção orgânica em aterros sanitários [54].

É de salientar a importância em todo este processo do factor tempo para a adaptação microbiológica, para a activação da transformação associada e para o processo de desintoxicação dos constituintes perigosos co-depositados [77].

Se os processos de degradação anaeróbia atingirem tão cedo quanto possível, após a deposição dos resíduos, a fase metanogénica uma maior quantidade de material orgânico será transferido para a fase gasosa e menos para o lixiviado. Deste modo uma maior quantidade de energia estará disponível, sob a forma de biogás, e menos energia e custos serão necessários para o tratamento do lixiviado. Devido à redução dos sulfatos a sulfuretos, os metais são convertido em formas pouco solúveis. Por outro lado a fase metanogénica origina menos odores e provoca menos incrustações nos sistemas de recolha de lixiviados [95].

A optimização da eficiência de estabilização, o estabelecimento de procedimentos de baixo custo para gestão de lixiviados e promoção da regularização da produção e utilização de biogás, é uma estratégia de gestão que oferece oportunidades de estabelecimento de relações simbióticas entre o consorcio microbiano que opera durante as fases da degradação anaeróbia. Assim, as velocidades de reacção e parâmetros de conversão são mais previsíveis e tem uma duração temporal mais curta. Este último benefício é conseguido por regulação da humidade e associação da oportunidade de contacto entre as populações microbianas indígenas e as substâncias do lixo de maneira uniforme e eficiente [78]. A optimização pode ainda ser conseguida através de uma escolha apropriada de técnicas de preparação e deposição no aterro que têm grande influência na velocidade de estabilização dos resíduos [81].

### **1.5.2 Factores que Afectam a Composição de Lixiviados**

A produção e qualidade de lixiviados é influenciada por vários factores; descrevem-se de seguida alguns dos principais:

*Hidrologia do local* - O caudal volumétrico de lixiviado nos aterros sanitários varia de local para local e sazonalmente em cada local. É determinado principalmente pela concepção do aterro (em particular pelo isolamento dos lençóis freáticos, pelo sistema usado para recolha do lixiviado e pela sua separação da água da chuva, através da utilização de coberturas à prova de água ou pelo crescimento de plantas adequadas na camada de solo que cobre o aterro), pelo clima, o qual afecta a quantidade de água e as perdas por evaporação, e pela natureza dos próprios resíduos (teor em água, nível de compactação do lixo sólido e os lixos líquidos que entram no aterro). Como primeira aproximação, a quantidade de lixiviado produzida pode ser vista como proporcional ao volume de água percolada através dos resíduos. Contudo após ser atingido o ponto de saturação, a actividade microbiológica pode ser afectada. Minimizar a entrada de água no aterro é uma das práticas mais importantes de gestão para minimizar a poluição, contudo as vantagens de reduzir a quantidade de água entrada deve ser balanceada em contraponto com as desvantagens de uma possível redução concomitante do nível de decomposição do lixo [10, 54, 81]. A humidade óptima está referenciada como sendo igual ou superior a 60% [107].

*Clima* - A influência deste factor é complexa, em climas relativamente temperados, por exemplo, dá-se um aumento bastante rápido da produção de lixiviado após a ocorrência de precipitação que é quando a evaporação e a evapotranspiração da cobertura vegetal são menores. Em climas frios a produção de lixiviados diminui após a queda de precipitação, principalmente porque esta cai sob a forma de neve, aqui o aumento de caudal ocorre na Primavera aquando dos degelos [2, 54]. Na Comunidade Europeia é notória uma diferença entre a quantidade de lixiviados nos países no norte, onde a pluviosidade é maior, podendo atingir os 4000 mm/ano, e os países do sul, mais secos, onde os valores podem descer abaixo dos 500 mm/ano [36].

*Compactação do resíduos* - A produção de lixiviados é geralmente maior quando os resíduos estão menos compactados, a sua densidade é menor, pois a compactação reduz o caudal de infiltração. Stegman propôs um parâmetro de compactação, distinguindo os aterros com valor superior ou inferior a  $0.8 \text{ tm}^{-3}$  e indica a influência deste factor no volume de lixiviados produzido [54, 81]. Quanto maior for o grau de compactação menor é a condutividade hidráulica e menor quantidade de água irrigada é recuperada sob a forma de lixiviados. Uma das razões desta ocorrência é a formação de compostos húmicos coloidais, com grande capacidade de retenção de água [81]. Por outro lado a compactação reduz o problema de desenvolvimento de vermes, fogos e odores [95]. Se os resíduos forem secos a compactação acelera os processos de degradação, pois a quantidade de humidade disponível por unidade de volume aumenta, o que melhora a distribuição de nutrientes e o contacto entre as substâncias e as bactérias. Porém, quando o teor de humidade é elevado um aumento da densidade atrasa a produção de metano, pois a fase acidogénica é estimulada [107].

*Tamanho das partículas* - A redução do tamanho das partículas provoca indirectamente um aumento da compactação do aterro. Contudo, os resíduos triturados podem ter um aumento na biodegradação devido ao aumento da área superficial e acessibilidade da humidade disponível para a bioactividade. Partículas de menores dimensões aumentam a condutividade hidráulica [10, 71, 103]. A trituração dos resíduos provoca uma maior homogeneidade por redução do tamanho e mistura e remove barreiras à difusão da água que poderiam ser causadas por resíduos impermeáveis. No entanto, pode ser prejudicial por promover uma hidrólise inicial excessiva e uma formação de ácidos que inibe o estabelecimento de um ambiente metanogénico. Isto só será benéfico se houver uma tamponização do pH [107]. A técnica de retalhar e triturar é a mais comum devido ao enorme volume que de outra maneira seria necessário, mas tem a desvantagem de prolongar o tempo durante o qual o aterro constitui uma potencial fonte de contaminação e não pode ser usado para outros fins [11, 46, 101].

*Composição dos resíduos* - A natureza da fracção orgânica dos resíduos tem uma grande influência na sua degradação no aterro e assim na qualidade de lixiviado produzido, pois é a principal fonte de alimento para os microorganismos participantes na decomposição biológica. É particularmente importante a presença de substâncias tóxicas e outros inibidores para a flora bacteriana que podem diminuir ou inibir os processos de degradação biológica com consequências para o lixiviado. O conteúdo inorgânico do lixiviado depende do contacto entre o lixo e a água que escorre no aterro, assim como do pH e do balanço químico da interface líquido-sólido. A maioria dos metais é libertada da massa de resíduos em condições ácidas [11, 107]. O efeito da composição do lixo é menor nos aterros mais arejados e maior para resíduos triturados ou compactados, sendo mais pronunciado no que respeita a ferro e manganésio [10, 81]. As condições nos aterros são muito variadas, não existindo, por isso um só ambiente, mas bolsas com ambientes distintos. A deposição dos lixos, a infiltração de água e a presença de microrganismos é heterogénea, sendo a movimentação de nutrientes e microrganismos dentro do aterro muito lenta. Diferentes tipos de resíduos têm graus de resistência à degradação diferentes [3, 107].

*pH* - O pH influencia os processos químicos que estão na base da transferência de massa no sistema de lixiviação de resíduos, tais como precipitação, dissolução, reacções redox e de adsorção. Geralmente, as condições ácidas que são características da fase anaeróbia inicial de degradação do lixo, aumentam a solubilização dos constituintes químicos (óxidos, hidróxidos e carbonatos), e diminuem a capacidade de adsorção dos resíduos [11]. O valor do pH depende de uma série de

equilíbrios onde intervêm, como principais factores, a alcalinidade, os ácidos gordos voláteis e os sais de amónia. O máximo de actividade do ecossistema encontra-se quando o pH está perto da neutralidade. Assim, para as bactérias celulósicas, o pH óptimo está entre 7.2 e 7.4, para as acetogénicas é de 7.2, para as metanogénicas é de 6.8 e para as acidogénicas é de 5.5 a 6. Para um pH inferior a 6, o produto principal da fase acidogénica é o ácido butírico. Se pelo contrário, os valores deste parâmetro se situarem entre 6 e 7, os produtos formados são o ácido láctico e o ácido acético [76]. Os valores óptimos estão referenciados como sendo de 6 a 8, ou 6.4 a 7.2. A adição de um tampão ajuda ao estabelecimento da fase metanogénica [107].

*Potencial redox* - As condições redutoras, existentes na segunda e terceira fase da degradação anaeróbia, influenciam a solubilidade dos nutrientes e metais no lixiviado. De acordo com o descrito no ponto 1.5.1.2.

*Idade do aterro* - Variações na composição do lixiviado e na quantidade de poluentes removidos dos resíduos são frequentemente atribuídos à idade do aterro, definida como o tempo medido desde a deposição do lixo ou como o tempo medido desde o aparecimento do primeiro lixiviado. A idade do aterro tem uma grande importância na determinação das características do lixiviado reguladas pelo tipo de processo de estabilização. Variações na composição do lixiviado não dependem exclusivamente da idade do aterro, mas também do nível de estabilização dos resíduos e volume de água que se infiltra no aterro. A carga poluente normalmente atinge valores máximos nos primeiros anos de operação do aterro (2-3 anos) e diminui gradualmente nos anos seguintes. Esta tendência aplica-se geralmente a compostos orgânicos, principais indicadores de poluição orgânica (CQO, CBO, COT), população microbiana e principais iões inorgânicos (metais pesados,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) [11]. A idade do aterro é decisiva na determinação da fracção orgânica do efluente, isto acontece porque nos aterros antigos a maioria da matéria orgânica hidrolisada já foi fermentada, enquanto que nos mais recentes a matéria orgânica provenientes dos resíduos novos é lixiviada [54].

*Temperatura* - Existem duas gamas privilegiadas para a fermentação anaeróbia: uma gama mesofílica, com uma temperatura óptima entre os 30 e 35 °C e uma gama termofílica, com uma temperatura óptima entre os 55 e 60 °C, sendo 65 °C o limite máximo. Assim, as temperaturas intermédias são consideradas críticas [76]. O processo de humificação é favorecido por temperaturas elevadas durante a deposição dos resíduos, ou seja, no Verão, quando as temperaturas são cerca de 30 - 33 °C, o lixo estabiliza muito mais depressa do que o que é deposto durante o Inverno, a temperaturas de 10 a 15 °C [81]. Por outro lado os processos de degradação são exotérmicos, provocando uma elevação da temperatura dentro do aterro [95]. É ainda de salientar que a temperatura não é um bom indicador da actividade biológica pois diferenciais de 10 °C apresentam bons resultados de degradação [3, 69, 107].

*Tipo de solo* - O tipo de solo onde é localizado o aterro tem grande importância no isolamento e na atenuação devido a processos físicos e químicos, tais como filtração (importante na retenção de microorganismos), precipitação (importante na remoção de metais), adsorção / dessorção, permuta iónica e processos biológicos, resultantes da actividade microbiológica, que se dão durante a migração do lixiviado. Esta é particularmente significativa em solos de textura fina e a sua velocidade depende de condições de condutividade hidráulica, porosidade e dispersão. Existem interacções entre os lixiviados e os solos argilosos que têm baixa condutividade hidráulica, sendo por isso uma barreira efectiva à passagem de lixiviados tanto mais que adsorvem alguns

contaminantes (chumbo, arsénico, zinco, cádmio e mercúrio), não retendo contudo sais. Por vezes são usadas barreiras de argila para evitar a possibilidade do revestimento ceder e daí resultar uma ruptura da membrana e consequentemente migração de lixiviados e poluição das águas subterrâneas. Este factor é especialmente importante nos aterros de maiores dimensões pois as suas maiores cargas poluentes podem exceder a capacidade de atenuação de remoção de contaminantes. As barreiras sintéticas não retêm todo o tipo de contaminantes orgânicos [10, 19, 23, 24, 47, 54, 71, 81, 83, 95, 101]

*Volatilização* - Este processo é responsável pela remoção de contaminantes com baixa pressão de vapor [71].

*Oxigénio* - Valores óptimos de potencial redox na metanogénese vão de -100 mV até 300 mV.

*Alcalinidade* - O valor óptimo é de cerca de 2000 mg CaCO<sub>3</sub>/l

*Hidrogénio* - O valor óptimo da pressão parcial na acidogénese situa-se abaixo das 10<sup>-6</sup> atm.

*Sulfato* - O seu aumento provoca diminuição da metanogénese.

*Inibidores* - Os principais inibidores são indicados na Tabela 1.5. É de salientar que tanto os metais pesados como os hidrocarbonetos só inibem o processo de degradação quando se encontram presentes em concentrações significativas.

**Tabela 1.5 - Principais inibidores da decomposição biológica [107].**

Catiões	Concentração (ppm)
Sódio	3500-5500
Potássio	2500-4500
Cálcio	2500-4500
Magnésio	100-1500
Amónio (Total)	1500-300

A composição química dos lixiviados depende ainda de vários parâmetros, incluindo aqueles que respeitam à massa de resíduos, localização e condições ambientais da zona de amostragem, conservação, pré-tratamento e métodos analíticos utilizados, interações físico-químicas nos lixiviados, degradação parcial dos componentes orgânicos devido à exposição ao ar e factores directamente relacionados com a gestão do aterro [11].

## 1.6 Composição dos Lixiviados

### 1.6.1 Composição Química do Lixiviado

A variedade da composição do lixiviado significa que a discussão deste factor deve ser feita em termos de gamas de valores em vez de valores médios. Na literatura pode-se encontrar dados de diversas partes do mundo. De seguida apresentam-se as gamas e os valores médios de alguns parâmetros.

**Tabela 1.6 - Composição química de lixiviados de aterro.**

Parâmetro	Gama	Valor Médio	Bibliografia
CQO (mg/l)	150-100000	acidogênese: 22000 metanogênese: 3000	[4,11,14,31,40,62,63,64,71,80, 87,92,105]
CBO <sub>5</sub> (mg/l)	100-90000	acidogênese: 1300 metanogênese: 180	[11,14,31,40,62,63,71,87,105]
CBO <sub>5</sub> /CQO	>0.4 <0.2	acidogênese: 0.58 metanogênese: 0.06	[4,36,71,87]
COT (mg/l)	32-5500	54	[62,63,87,104]
pH	4.5-8.5	acidogênese: 6.1 metanogênese: 8	[11,31,62,63,64,71,87,92,105]
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	300-11500	6700	[11,64,71,105]
Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	500-8900		[11]
NH <sub>4</sub> (mg/l)	17-3000	750	[11,14,31,40,62,63,64,71]
NH <sub>3</sub> (mg/l)	1-290		[105]
N <sub>org</sub> (mg/l)	1-2000	600	[11,71]
N <sub>tot</sub> (mg/l)	50-5000	1250	[11,31,40,71]
NO <sub>3</sub> (mg/l)	<0.5-55	0.5	[11,62,63,71,105]
NO <sub>2</sub> (mg/l)	0-25	0.89	[11,62,63,71]
P <sub>tot</sub> (mg/l)	0.1-30	6	[11,31,62,63,71]
PO <sub>4</sub> (mg/l)	<0.5-25		[11,62,63,64,105]
Ca (mg/l)	10-2500	acidogênese: 1200 metanogênese: 60	[11,31,62,63, 71,87,92,105]
Mg (mg/l)	50-1150	acidogênese: 470 metanogênese: 180	[11,31,62,63,71,93,105]
Na (mg/l)	50-4000	1350	[11,31,62,63,71,92]
K (mg/l)	10-2500	1100	[11,31,62,63,71,92]
SO <sub>4</sub> (mg/l)	10-1200	acidogênese: 500 metanogênese: 80	[11,31,62,63,71,92,105]
Cl (mg/l)	100-5000	2100	[11,31,40,62,62,71,87,92,105]
Fe (mg/l)	0.4-2200	acidogênese: 780 metanogênese: 15	[11,31,40,62,62,71,87,92,105]
Zn (mg/l)	0.05-170	acidogênese: 5 metanogênese: 0.6	[11,31,40,62,62,71,87,92,105]
Mn (mg/l)	0.4-50	acidogênese: 25 metanogênese: 0.7	[11,31,62,63,71,92]
CN (mg/l)	0.04-90		[11,62,63]
AOX (µg Cl/l)	320-3500	2000	[11,31,71]
Fenóis (mg/l)	0.04-44		[11,62,63,87]
As (µg/l)	5-1600	160	[11,31,71]
Cd (µg/l)	0.5-140	6	[11,31,40,92,62,63,71,87,105]
Co (µg/l)	4-950	55	[11,71]
Ni (µg/l)	20-2050	200	[11,31,40,62,63,71,92,105]
Pb (µg/l)	8-1020	90	[11,31,40,62,63,71,92,105]
Cr (µg/l)	30-1600	300	[11,31,40,62,63,71,92,105]
Cu (µg/l)	4-1400	80	[11,31,40,62,63,71,92,105]
Hg (µg/l)	0.2-50	10	[11,62,63,71,87]
Al (mg/l)	0.34-8.3	1.09	[62,63,92]
Ba (mg/l)	0.51-0.69		[92]
ST (mg/l)	5000-52000		[92]
SVT (mg/l)	2700-31000		[92]
SS (mg/l)	150-590		[64,92]
SSV (mg/l)	120-600		[64]
SDT (mg/l)	492-1100		[105]

Os valores médios apresentados são especificados para as fases acidogênica e metanogênica, sempre que entre elas existam diferenças significativas, caso contrário a média é aplicável a ambas as fases.

**Tabela 1.7 - Compostos orgânicos identificados em lixiviados de aterros.**

Parâmetro	Gama	Valor Médio	Bibliografia
Acenafteno (µg/l)	13.9-21.3	17.60	[11]
Benzeno (mg/l)	1-1630	11.10	[11,87]
Bis-2-etilhexil ftalato (µg/l)	91-7900	1050	[11]
Butil benzil ftalato (µg/l)	10-64.1	37.05	[11]
Tetracloroeto de carbono (µg/l)	3-995	28.00	[11]
Clorobenzeno (µg/l)	3-188	25.20	[11]
Cloroetano (µg/l)	2-730	17	[11]
Clorofórmio (µg/l)	4.4-16	7.14	[11]
Di-N-butil ftaleno (µg/l)	13-540	28.70	[11]
Di-N-octil ftaleno (µg/l)	16.1-542	110	[11]
Dibromoclorometano (µg/l)	22-160	91	[11]
Diclorodifluormetano (µg/l)	100-242.1	171.05	[11]
Diclorometano (µg/l)	27.6-58200	483	[11,87]
Dietil ftalato (µg/l)	12-230	44	[11]
Etilbenzeno (µg/l)	1-168	43.50	[11,87]
Fluoranteno (µg/l)	9.56-723	39.10	[11]
Fluoreto (µg/l)	21-32.6	26.80	[11]
Fluorotriclorometano (µg/l)	1-183	34	[11]
Formaldeído (mg/l)	1-1.4	1.20	[11]
Halogéneo orgânico total (µg/l)	0.0039-33400	623.50	[11]
Isopropeno (µg/l)	3.18-520	76	[11]
Metil etil cetona (µg/l)	2100-37000	19550	[11]
Naftaleno (µg/l)	4.6-186	33.75	[11]
p-diclorobenzeno (µg/l)	2-250	14	[11]
Fenantreno (µg/l)	8.1-1220	50.70	[11]
Fenol (µg/l)	1.1-2170	174	[11,87]
Fenolicos, total (µg/l)	0.052-19000	619	[11]
Tanino e lenhina comb. (mg/l)	0.12-264	1.94	[11]
Tetracloroetileno (µg/l)	1.232	16.30	[11,87]
Tetrahydroferano (µg/l)	410-1400	730	[11]
Tolueno (µg/l)	1-11800	360	[11,87]
Tricloroetileno (µg/l)	1-372.2	19	[11]
Cloreto de Vinilo (µg/l)	10-3000	230	[11,87]
Xileno (µg/l)	9.4-240	72.50	[11,87]
Proteínas (mg/l)	<500		[64]

**Tabela 1.8 - Classes e substâncias orgânicas identificados em lixiviados de aterros [11].**

Composto
Alcoóis de cadeia curta
Ácidos de cadeia curta
Alcanos
Cetonas (acetona, 2-butanona)
PAH
Aminas de cadeia curta
Estéres ftalato
Alcoóis
Metilpiridina
Éteres
(C1-C7)
AOX

Herbicidas e pesticidas não fazem parte, normalmente, da composição do lixiviado. Pois são decompostos durante o processo de degradação [39].

## 1.6.2 Composição Microbiológica dos Lixiviados

A água subterrânea, que é uma das principais fontes de água pública, é particularmente vulnerável à contaminação devido aos lixiviados que podem ser gerados e sair dos aterros, ainda que só uma pequena porção de água subterrânea possa correr o risco desta contaminação. O risco envolve a água subterrânea perto de aterros que podem ser bebidas sem tratamento, por exemplo de desinfecção ou filtração, especialmente nas pequenas comunidades e complexos isolados. Devido ao grau reduzido ou mesmo ausência de tratamento, as consequências potenciais para a saúde pública da contaminação microbiológica podem ser mais severas do que nas águas superficiais [34].

Os resíduos municipais contêm uma grande população microbiológica e podem ser contaminados por microorganismos patogênicos. O lixo contém frequentemente excrementos e carcaças de animais, fraldas descartáveis, lamas de águas residuais (constituídas por sólidos ou resíduos gerados durante o tratamento de águas residuais) e por vezes lixo hospitalar que agem como veículos para os microorganismos patogênicos (incluindo vírus), representando por isso um risco para a saúde [11, 34].

### Bactérias

A população de bactérias varia com a composição e de acordo com a idade dos resíduos. A presença de estreptococos fecais indica uma contaminação fecal, enquanto que coliformes fecais indicam uma contaminação devida a animais de sangue quente. Coliformes totais são usados para indicar a possível presença de constituintes patogênicos.

A sobrevivência de bactérias em aterros sanitários é inversamente proporcional à temperatura do aterro. O crescimento e a sobrevivência são inibidos por temperaturas de 60 °C e superiores. A actividade bacteriológica diminui com o pH e o efeito sinérgico da temperatura e do pH acelera este fenómeno [11].

A maioria das bactérias desaparecem nas condições ácidas inicialmente encontradas nos aterros e a introdução de cal, elevando o pH para valores básicos, mata a maioria dos microrganismos por inibição da sua actividade enzimática e elevação da pressão osmótica do meio [20].

As bactérias diminuem com o envelhecimento do aterro, os estreptococos deixam de ser observados após dois anos e os coliformes desaparecem mais cedo [11].

### Fungos

A principais espécies observadas são saprófitas tais como *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium*, que não são patogênicas. O único fungo patogênico observado é o *Allescheriabydii*, que pode provocar pé de atleta.

### Parasitas

Parasitas tais como protozoários, helmintas e nemátodos, podem ser observados nos lixiviados de aterros que contêm fezes de animais e humanos e lamas de esgotos. Cistos e ovos de parasitas são microrganismos fecais extremamente resistentes, até em condições extremas letais a bactérias e vírus.

### Vírus

Ao contrário das bactérias, os vírus são organismos parasitas incapazes de se multiplicarem fora do organismo hospedeiro. A presença de enterovírus no lixiviado pode ser atribuída à presença de material fecal de várias origens nos resíduos sólidos municipais, mas a sua presença mesmo assim é rara [11].

O processo sequencial envolvido na exposição humana potencial a vírus via água subterrânea contaminada é constituído pelos seguintes passos:

- deposição de resíduos sólidos contendo vírus num aterro sanitário,
- inativação dos vírus durante o tempo necessário para que o aterro atinja a sua capacidade de campo, isto é, esteja saturado com humidade,
- produção de lixiviado que resulta na migração viral,
- inativação do vírus no lixiviado produzido, devido à sua toxicidade. Parece haver uma relação sistemática entre a inativação dos vírus no lixiviado e a idade do lixiviado, havendo uma diminuição da velocidade de inativação nos lixiviados mais antigos,
- atenuação do vírus no aterro devido ao material do isolamento (adsorção e filtração),
- diluição do vírus no receptor aquífero,
- atenuação / inativação do vírus durante o tempo de transporte no aquífero antes do seu consumo.

O rotavírus parece ser o mais infeccioso dos vírus que se desenvolvem em água potável. A probabilidade de uma infecção a uma simples exposição (PI) pode ser relacionada com a dose ingerida (d em litros) pela relação seguinte:

$$PI = 1 - \left(1 + \frac{d}{0.42}\right)^{-0.36} \quad (1.14)$$

Tendo sido proposto que o risco anual individual de infecção de 1 em 10 000 é aceitável, o que corresponde a um risco diário de infecção de  $2.7 \cdot 10^{-7}$ .

De acordo com a avaliação de Monte Carlo sobre o risco microbiano associado ao material fecal de aterros, a probabilidade de exposição a organismos patogénicos provenientes de águas subterrâneas contaminadas com lixiviados de aterros é igual ou menor ao valor considerado adequado para a protecção dos abastecimentos de água para abastecimento público. Sendo o risco anual aceitável de 0.0001 para a infecção da água de abastecimento público, esta análise de risco indica que existe uma probabilidade inferior a 3% de que uma exposição igual ou superior seja encontrada através da ingestão de água subterrânea contaminada com lixiviado. Como os níveis de risco estão abaixo dos considerados como risco microbiano aceitável para água superficial tratada, pode-se concluir que o nível de risco estimado pode ser considerado aceitável. Com uma ingestão de água de 2 litros per capita por dia, o limite superior de exposição aceitável é de 0.02 vírus por dia, existindo uma possibilidade inferior a 0.5% de exposição a vírus entéricos em águas subterrâneas contaminadas com lixiviados de aterros [34].

## 1.7 Compactação

A estimativa de compactação total do aterro sanitário é de cerca de 25 a 50% da sua espessura total inicial, ocorrendo 90% destes valores nos primeiros 5 anos de operação. Os mecanismos de compactação em aterros são muito complexos, isto pode dever-se à sua natureza heterogénea, partículas de diversos tamanhos, compressão das partículas de resíduos e à perda de sólidos devido à biodegradação. A compactação ocorre em três fases diferentes: 1) compressão inicial, 2) compressão primária e 3) compressão secundária [66, 71, 103]. Wall e Zeiss [108] apresentam os modelos desenvolvidos por vários autores, salientando-se os que a seguir se referem.

### Compressão Inicial

A compressão inicial é a compactação que ocorre directamente quando uma carga externa é aplicada no aterro e corresponde a cerca de 26% de diminuição da altura inicial dos resíduos. É geralmente associada à compactação dos espaços vazios entre partículas e das próprias partículas devido à sobrecarga imposta. Este tipo de compactação é análogo à compressão elástica que ocorre nos sólidos e é virtualmente instantânea. A adição de água aumenta significativamente a compressão inicial.

Como os resíduos têm uma permeabilidade na gama das areias limpas e gravilhas, e experimentam uma compactação imediata sob pressão, os métodos usuais de cálculo requerem a assunção, ou medida, do módulo de elasticidade do lixo, podendo então ser calculado o grau de compactação. Os valores do módulo de elasticidade podem ser determinados através da seguinte equação:

$$E_s = \frac{\Delta q H_o}{S_i} \quad (1.15)$$

onde  $E_s$  = módulo de elasticidade ( $\text{kN/m}^2$ )

$\Delta q$  = aumento de pressão no extracto ( $\text{kN/m}^2$ )

$H_o$  = altura inicial dos resíduos (m)

$S_i$  = compactação devida à compressão inicial (m)

### Compressão Primária

A compressão primária é a compactação devida à dissipação da água e do gás existente nos espaços livres. Ocorre rapidamente, geralmente dentro dos primeiros 30 dias após a aplicação de carga e resulta numa compressão de 15%. A adição de água aumenta significativamente a compressão primária. Ainda que ocorram em simultâneo, a magnitude da compactação primária é maior e mascara os efeitos da compressão secundária durante o período inicial. Passados os primeiros 30 dias, a compressão secundária continua e atinge a mesma magnitude da compressão primária. Holtz e Kovacs desenvolveram a seguinte equação a partir da teoria de Terzaghi, de que a compactação primária em solos de grão fino se devia à consolidação do material,:

$$S_p = H_i K_{cc} \log \left( \frac{p_o + \Delta p}{p_o} \right) \quad (1.16)$$

onde  $S_p$  = compactação devida à compressão primária (m)  
 $H_i$  = altura dos resíduos após a compressão inicial (m)  
 $K_{cc}$  = índice modificado de compressão primária =  $K_a / (1+e_o)$   
 $p_o$  = pressão de sobrecarga existente no nível médio da camada (m)  
 $\Delta p$  = incremento da pressão de sobrecarga existente no nível médio da camada (m)  
 $e_o$  = razão de vazio após a compressão inicial

### Compressão Secundária

A compressão secundária deve-se geralmente à quebra do esqueleto de resíduos e à actividade biológica. A ela deve-se a maior porção de compactação total do aterro e tem lugar ao longo de um grande período, nos primeiros 225 dias pode dar-se uma compressão de 4%. Coduto e Huitric sugeriram que se deve à quebra e outros mecanismos de compactação e é responsável por uma perda até 25% da espessura da camada de resíduos. Sugerem ainda que a compactação devida à decomposição biológica se situa entre 18% e 24% da espessura do lixo. Barden indicou que a velocidade da compressão secundária era fortemente influenciada pelos efeitos viscosos da camada dupla adsorvida. Sowers atribuiu a compactação secundária à combinação da compressão secundária mecânica, à acção físico-química e à decomposição bioquímica e concluiu que o índice de compressão secundária ( $K_a$ ) é proporcional à razão do vazio. Sugeriu ainda que os aumentos na velocidade de degradação se deviam a condições biológicas favoráveis que resultavam em valores de índice de compressão secundária mais elevados e conseqüentemente em velocidades de compactação mais elevadas. O seu modelo assume que a porção secundária de compactação segue uma evolução linear com o logaritmo do tempo, a equação seguinte é a desenvolvida por Holtz e Kovacs:

$$S_s = H_p D_{ac} \log \left( \frac{t}{t_p} \right) \quad \text{onde } D_a = \frac{\Delta e}{\Delta \log(t)}; \quad D_{ac} = \frac{D_a}{1 + e_p} = \frac{\Delta \text{strain}}{\Delta \log(t)} \quad (1.17)$$

onde  $S_s$  = compactação devida à compressão secundária (m)  
 $H_p$  = altura dos resíduos após a compressão primária (m)  
 $D_{ac}$  = declive da curva de esforço versus o logaritmo do tempo = razão de compressão secundária ou velocidade de compressão secundária  
 $t$  = tempo (dias)  
 $t_p$  = tempo de duração da compressão primária ( $\approx 30$  dias)  
 $D_a$  = declive da curva da razão de vazios versus o logaritmo do tempo  
 $e_p$  = razão de vazios após a compressão primária e

$$e_p = \frac{W_p}{s} \frac{\rho_s}{\rho_w} = \frac{V_v}{V_s} \quad (1.18)$$

Sowers sugere que o índice de compressão secundária ( $K_a$ ) aumenta linearmente com a razão do vazio inicial ( $e_p$ ). A equação (1.19) dá uma estimativa para  $K_a$  (0.03 corresponde às condições desfavoráveis de decomposição dos resíduos sólidos municipais enquanto que 0.09 corresponde às condições favoráveis):

$$K_a = (0.03 \text{ a } 0.09) e_p \quad (1.19)$$

Nem a adição de água nem a adição de inóculo biológico têm uma importância significativa na quantidade ou velocidade de compressão secundária. A massa total de sólidos decompostos é uma pequena fracção dos sólidos totais (aproximadamente 1%). A compactação secundária é responsável pela deformação de aproximadamente 4%. A decomposição não afecta significativamente a compactação secundária, podendo, no entanto, ser mascarada pela formação de uma barreira entre partículas de resíduos e pela criação de um esqueleto pelos objectos de grandes dimensões ou ambos. A compactação ocorre inicialmente a uma velocidade maior do que a da decomposição mas diminui consideravelmente. A importância da decomposição aumenta ao longo do tempo.

Os modelos de compactação e biodegradação podem fornecer previsões para um futuro de cinco anos. Por exemplo, usando um modelo de primeira ordem e as constantes de velocidade entre 0.0312 e 0.0478 ano<sup>-1</sup>, a massa de carbono orgânico perdida é dada pela equação seguinte:

$$C_{0i} - C_{ti} = C_{0i} - C_{0i} e^{-k_i t} \quad (1.20)$$

onde  $C_{0i}$  é a concentração inicial,  $C_{ti}$  a concentração no tempo  $t$  e  $k_i$  uma constante de ajuste empírica. Neste estudo deu-se em cinco anos, uma decomposição de 5.5 - 8.0% da massa total de resíduos.

### **Biodegradação nos Aterros**

A contribuição da decomposição para a compactação depende de três factores:

- quantidade de carbono sólido que pode ser decomposto,
- velocidade de decomposição da massa de resíduos,
- como é que a perda de massa é transformada em compactação.

Os resíduos sólidos municipais contêm os seguintes valores típicos em base seca: 40-50% de celulose, 10-15% de lenhina, 12% de hemicelulose e 45 de proteína. Barlaz *et al.* afirmaram que a fracção correspondente à soma da celulose com a hemicelulose tem 90% do potencial de metano do lixo. Isto sugere que aproximadamente 25-40% dos resíduos municipais está disponível para a decomposição biológica, sendo a fracção de carbono orgânico considerada 56% do lixo (o teor inicial de carbono pode ser calculado dividindo os sólidos voláteis totais por 1.8). Obviamente, que se esta quantidade de material sólido for removida do aterro, dá-se uma compactação considerável.

A biodegradação em aterros processa-se nas fases descritas no capítulo 1.5, os produtos são drenados do aterro ou convertidos por metanogénese em metano e dióxido de carbono. Existe a hipótese desta redução de sólidos estar directamente relacionada com um aumento da magnitude e velocidade da compactação secundária. A fase da decomposição que é decisiva para a compactação é a conversão dos resíduos sólidos orgânicos e a sua incorporação na fase líquida, ou seja, a hidrólise polimérica. Durante as fases iniciais da decomposição, existe uma quantidade significativa de substrato solúvel pronto a ser degradado. Assim, a velocidade do processo global é governada pela metanogénese. No entanto, uma vez degradados os substratos solúveis, o processo global é limitado pela hidrólise. Como as fontes de carbono são na sua maioria insolúveis (celulose e hemicelulose), a maior parte do processo de decomposição é limitada pela hidrólise. É prática comum de vários investigadores assumir que a hidrólise se processa segundo uma cinética de primeira ordem.

Uma vez que a biodegradação ocorre predominantemente durante a compressão secundária, ela aumenta a velocidade desta. Deste modo, os processos biológicos são favorecidos e o tempo necessário à estabilização é reduzido.

A decomposição e a compactação podem provocar diminuições na quantidade total de sólidos e altura de resíduos de 5-10% nos primeiros 5 anos. O que indica que a importância da decomposição na compactação aumenta com o tempo. Como a perda da massa de carbono é relativamente baixa, pode-se manter um esqueleto que permite que a compactação ocorra ainda que não haja perda de carbono. Com o passar do tempo em áreas cruciais que constituem o esqueleto pode haver uma quebra provocando uma compactação acelerada. Enquanto que a curto prazo a biodegradação não afecta significativamente a compactação secundária, o aumento da velocidade de degradação a longo prazo tem uma grande importância.

Um outro estudo prevê o cálculo da massa total decomposta ( $m_t$ ) pela seguinte equação [21]:

$$m_t = m_0 \left( t - \frac{1}{k_h} (1 - e^{-k_h t}) \right) \quad (1.21)$$

onde  $m_0$  = quantidade de resíduo sólido aplicado

$t$  = tempo

$k_h$  = constante de hidrólise modificada

## 1.8 Produção de Biogás

Com o decorrer da conversão dos resíduos, ocorre a estabilização do lixo e o biogás é libertado de acordo com a fase de estabilização em curso. A intensidade e as dimensões temporais e espaciais destas fases são específicas de cada tipo de resíduos, função da concepção do aterro e da estratégia operacional empregada e caracterizada por alterações nos parâmetros físicos, químicos e biológicos [78]. O gráfico de Farquhar e Rovers, Figura 1.8, ilustra as fases do aterro em função da produção de gases no aterro [56, 66].

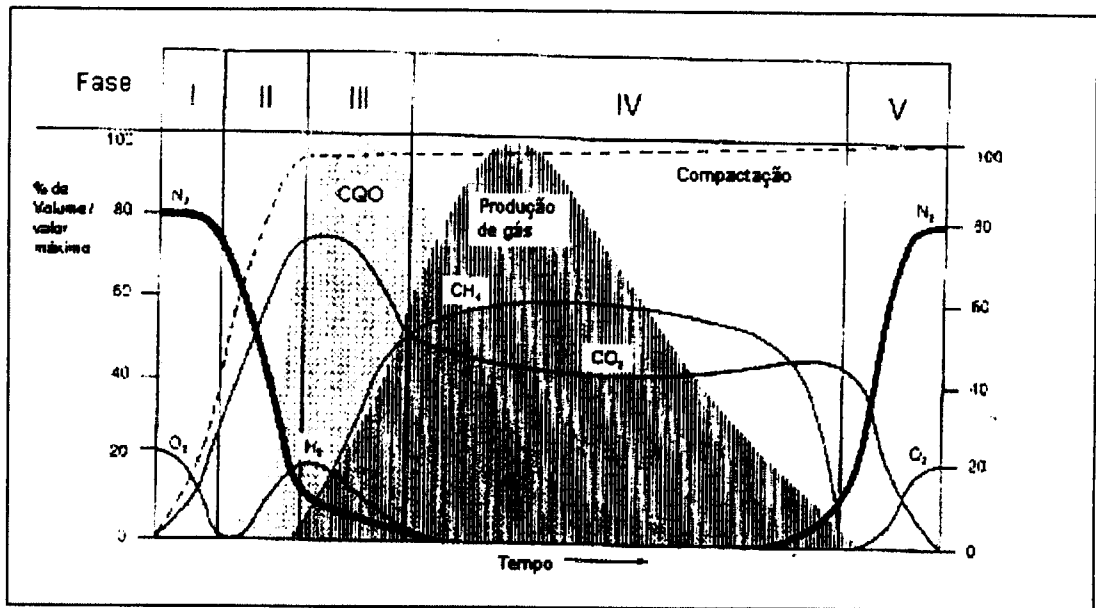


Figura 1.8 - Produção de gás em aterros [3]

A formação de metano acontece quando as bactérias aeróbias consumiram todo o oxigênio gasoso do aterro e as condições são completamente anaeróbias. O metano é um gás incolor, inodoro e explosivo, prejudicial à saúde (pelo que os operadores dos aterros devem ser devidamente protegidos) e às plantas e que contribui para o efeito de estufa, absorvendo 20 vezes mais raios infravermelhos que o dióxido de carbono [25, 56, 71].

De acordo com o que acontece com as concentrações de poluentes nos lixiviados, devido à influência da introdução de água na estabilização dos aterros, dados recolhidos em aterros na África do Sul demonstram que nos locais onde a precipitação é significativa a produção metano se dá com muito maior rapidez que nos locais mais secos.

A velocidade de formação de metano resultante da biodegradação de resíduos doméstico é uma reação de primeira ordem, dependendo do material presente. Letcher et al. [56] cita Hoeks que dividiu o material em três categorias:

- a primeira é o material de decomposição rápida, tal como a fruta e os vegetais, os quais têm uma semi-vida de um ano,
- a segunda é o material de decomposição mais lenta, tal como o papel e as folhas, com uma semi-vida de cinco anos,
- a terceira é o material de decomposição muito lenta, árvores e outros materiais contendo lenhina, com uma semi-vida de 15 anos.

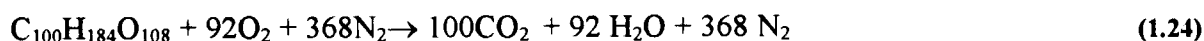
Neste estudo foi assumido que a maioria do metano é produzida durante um período de 10 anos, então a produção de biogás calculada foi de  $90 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Como nem todo o material biodegradável será decomposto (devido a zonas secas, venenos, etc.) e como parte do biogás escapará e não poderá ser recolhido, admite-se que só  $1/3$  do biogás será recolhido o que dará um caudal de  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .

Com uma grande simplificação, a equação global que descreve as reacções químicas de produção de biogás a baixa temperatura, relevando a pequena quantidade de ar e outros elementos, pode ser descrita pela expressão (1.22):



( $C_{100}H_{232}O_{108}$  e  $C_{100}H_{184}O_{108}$ , que aparece na equação seguinte, não representam substâncias reais, de facto a reacção (1.22) significa que 100 partes de carbono orgânico, 232 partes de hidrogénio e 84 de oxigénio dissolvido, são decompostos pelas bactérias mesófilas. Além disso, quando  $12 \cdot 100$  gramas de carbono orgânico são consumidos, geram-se  $58 \cdot 22.4$  litros de  $CH_4$  e  $42 \cdot 22.4$  litros de  $CO_2$ . O mesmo é válido para as duas reacções seguintes).

Considerando que a composição do gás é: 46%  $CH_4$ , 42%  $CO_2$  e 12% de  $N_2$ , vem:



70% do carbono total presente no biogás recolhido por extracção forçada, é formado de acordo com a equação (1.22), 26.3% obtém-se pela equação (1.23) e 3.75% pela equação (1.24). A produção de biogás é igual a  $2.12 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  do carbono orgânico consumido e o calor desenvolvido é de  $309 \text{ kcal/kg}$  de carbono orgânico consumido.

O calor produzido é parcialmente perdido para a atmosfera e para o solo e parcialmente empregue no aquecimento do biogás proveniente da matriz fria (de facto a temperatura do biogás em poços é quase uniforme), a parte restante é empregue para aquecer os resíduos até ser atingida a temperatura característica das bactérias termófilas.

O calor gerado num processo de decomposição não é suficiente para aquecer todos os resíduos, pois a cada momento o aquecimento é progressivo. O aterro caracteriza-se por uma camada exterior em decomposição aeróbia, uma fina camada de separação na qual não tem lugar nem decomposição aeróbia nem anaeróbia, uma camada morna em digestão termofílica anaeróbia e por último uma matriz onde decorre digestão mesofílica anaeróbia. As percentagens do carbono orgânico reactivo nas três zonas são, respectivamente, de 3.7%, 26.3% e 70.0%.

Segundo a teoria de desenvolvimento da espessura da camada morna termofílica, após um crescimento exponencial, a espessura aumenta muito lentamente, começando a diminuir quando o balanço térmico se torna desfavorável. Assim, após quatro a cinco horas durante as quais a espessura da camada morna aumenta até cerca de 6 metros, existe um longo período no qual o calor produzido consegue manter os resíduos numa espécie de estado estacionário do ponto de vista térmico. Deste modo, num aterro em que a altura total do lixo é cerca de 20 metros e a altura média da camada morna é de 6.38 metros, 64.4% dos resíduos são decompostos a baixa temperatura (reacção 1.22), 31.9% a temperatura elevada (reacção 1.23) e 3.7% pelo processo aeróbio (reacção 1.24).

Um estudo realizado em Itália por Zanetti et al. [109], onde foi recolhido biogás por extracção natural e forçada (que provoca a penetração de ar através da superfície e da rede de recolha do lixiviado), mostra uma redução progressiva do caudal de biogás e após alguns anos (cerca de 10) um aumento do teor de metano na composição do gás. A composição do gás recolhido segundo estes dois métodos encontra-se descrita na Tabela 1.9.

**Tabela 1.9 - Composição do biogás nos primeiros anos de operação.**

Composto	Extracção Natural %	Extracção Forçada %
CH <sub>4</sub>	56.8	46.0
CO <sub>2</sub>	41.9	40.0 - 43.0
N <sub>2</sub>	0.9	8.0 - 12.0
O <sub>2</sub>	0.2	máx. 1.5
Outros	0.2	máx. 1.0

Durante o período de actividade a temperatura do biogás foi bastante uniforme situando-se nos 29-34 °C, nos primeiros anos da extracção forçada manteve-se variando entre 49 a 55 °C [109].

Os compostos orgânicos clorados são muito voláteis, bastante hidrófobos e pouco degradáveis em condições metanogénicas. Estão presentes no biogás e lixiviado, principalmente os de estrutura molecular mais simples (mono e dicloro), o que indica que foram sujeitos a degradação dentro do aterro. [41, 51]

O movimento dos biogás dentro do aterro dá-se por difusão e convecção. O seu controlo deve prevenir a sua migração para o exterior, evitar zonas de sobrepressão no revestimento de topo e danos na cobertura vegetal e prevenir a contaminação das águas subterrâneas. Isto pode ser conseguido por sistemas de extracção passiva, que utilizam o gradiente de pressão natural dentro do aterro, ou sistemas activos, que controlam os caudais através da aplicação directa de vácuo [66, 71, 95].

### **1.9 Modelos de Determinação da Qualidade e Quantidade do Lixiviado**

O desenvolvimento de modelos matemáticos para previsão da qualidade do lixiviado tem as vantagens seguintes:

- determinar os impactes potenciais dos lixiviados nos lençóis de água que os recebem,
- ajudar no desenvolvimento de sistemas de tratamento,
- ajudar na estimativa da concentração de contaminantes que entram num sistema de águas subterrâneas de modo a determinar a concentração de lixiviado neste sistema,
- determinar os possíveis efeitos da co-deposição de vários resíduos líquidos ou semi-sólidos com resíduos municipais em aterros.

Para correlacionar a qualidade e o volume total de lixiviado produzido, podem ser consideradas duas aproximações, a primeira descreve quantitativamente os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no interior do aterro, a segunda baseia-se na regressão dos dados históricos [11].

### 1.9.1 Modelos Mecanicistas

Os modelos mecanicistas são geralmente muito complexos, pois têm que descrever um sistema dinâmico, e necessitam por este motivo de simplificações. Vários autores desenvolveram modelos recorrendo a equações empíricas e teóricas de transferência de massa. Alguns modelos assemelham o aterro a uma coluna de resíduos compactados onde percola uma solução que arrasta os contaminantes da fase sólida a uma razão proporcional à diferença entre concentração de cada composto na fase líquida e o composto adsorvido nas partículas sólidas. Christensen *et al.* [11] referem alguns dos modelos mais conhecidos, dos quais se destacam os que a seguir se descrevem.

O modelo de Qasim & Burchinal, baseado no teor em cloretos, que os autores testaram simulando aterros em colunas experimentais, tem em consideração parâmetros físicos tais como a profundidade dos resíduos, a sua compactação e o volume cumulativo de lixiviado. A concentração de vários componentes do lixiviado (acidez, alcalinidade, dureza, CBO, N, P, Ca, Fe, Mg, K, Na, S, taninos e lenhinas) foram estimados com base no comportamento dos cloretos. As concentrações teóricas e experimentais dos constituintes nas amostra de lixiviado mostraram uma concordância aceitável, com desvios máximos de 30%. Cálculos teóricos tendem a subestimar as variações da concentração de cloretos com a continuação da lixiviação.

O modelo desenvolvido por Phelps, construído com base em parâmetros teóricos e empíricos, foi testado para os seguintes constituintes: CBO, CQO, resíduo total, Ca, Fe e Cl. As concentrações destas espécies no lixiviado foram descritas em função do tempo, do caudal de lixiviado e da profundidade dos resíduos. Os coeficientes de correlação entre os valores calculados e as curvas de concentração versus tempo foram superiores a 0.9 em lixiviados novos (não superiores a duas vezes o tempo da sua primeira aparição). Para lixiviados antigos os valores de concentração observados foram sempre superiores aos calculados.

Finalmente, uma série de modelos foram desenvolvidos por Straub & Lynch, os quais descrevem separadamente os processos de lixiviação de constituintes orgânicos e inorgânicos. Ao contrário dos modelos descritos previamente, a complexidade deste modelo é muito superior, pois foram formuladas equações que descrevem fenómenos hidráulicos, físico-químicos e microbiológicos. As concentrações e a força relativa dos contaminantes inorgânicos, representada pelos sólidos totais, são estimadas por dois sub-modelos. Um apresenta o aterro como um reactor perfeitamente agitado, e inclui balanços mássicos para a humidade e concentrações de contaminantes. A lixiviação de constituintes inorgânicos é descrita em função da quantidade de humidade que se infiltra no aterro, o volume e capacidade de absorção dos resíduos e a razão de geração de substâncias dissolvidas. O outro sub-modelo é uma distribuição vertical do transporte de contaminantes num meio poroso insaturado. Os parâmetros do modelo incluem a massa de contaminante no lixiviado, humidade, volume, profundidade, densidade e capacidade do lixo e a razão de introdução de humidade.

Para descreverem a decomposição orgânica do lixiviado foram desenvolvidos três modelos que se baseiam no caudal de humidade, na geração e transporte de contaminantes, troca de oxigénio e actividade microbiológica. Nestes, o papel das bactérias aeróbias e anaeróbias é simulado por equações cinéticas. O primeiro modelo, similar ao usado para os componentes inorgânicos, assume que o aterro é um reactor perfeitamente agitado. O segundo é um reactor perfeitamente agitado vertical em cascata. O terceiro incorpora um caudal insaturado e a modelação do transporte de contaminantes para simular a força do lixiviado orgânico. Cada um dos modelos de reactor tem em

consideração o volume do aterro, o volume vazio, a capacidade do terreno no que respeita à humidade, o caudal de água, a concentração de substâncias que entram no aterro diluídas na água, a razão entre a massa dos constituintes no lixiviado e o volume total de resíduos e uma concentração máxima assumida. Os três modelos foram testados simulando a concentração de CQO. Cada um deles apresenta uma boa aproximação aos dados experimentais, mas o modelo baseado no caudal insaturado e de transporte de contaminante é o mais preciso.

Existe ainda um modelo segmentado em duas componentes distintas, a física e a bioquímica. A componente física determina a distribuição de calor, líquido e de gás no aterro. A bioquímica determina o volume e porção de gases e solutos no lixiviado produzidos ou reduzidos [96].

O modelo integrado é composto de três submodelos que descrevem: a produção de lixiviado, a lixiviação de carbono orgânico e a produção de biogás. Neste modelo a concentração de poluente ( $C_{ti}$ ) no lixiviado é dada pela seguinte equação:

$$C_{ti} = C_{i0} e^{-\frac{Q}{V-n}t} + \frac{u V n}{Q} \left( 1 - e^{-\frac{Q}{V-n}t} \right) \quad (1.25)$$

onde  $C_{i0}$  = concentração inicial do poluente, em ppm

$Q$  = caudal do lixiviado ( $m^3$ /ano)

$V$  = volume da célula ( $m^3$ )

$n$  = índice de porosidade =  $V_{vazio} / V$

$u$  = velocidade de transferência do poluente da fase sólida para a líquida (ppm/ano)

$t$  = tempo

Este modelo serve de base ao software "Biochart" [67].

### 1.9.2 Modelos de Regressão

Esta aproximação é baseada no ajuste por equações empíricas dos dados históricos de lixiviados. Contudo estas equações só podem ser usadas na modelação em aterros de onde os dados foram recolhidos, pois a qualidade do lixiviado é fortemente afectada pela composição dos resíduos e dos sistemas operativos do aterro.

O primeiro modelo de regressão, desenvolvido por Revah & Avnimelech [81], que inclui o carbono orgânico total, os ácidos voláteis, o azoto total, a amónia, os nitratos, o ferro e o magnésio, em colunas cheias de resíduos, é uma equação exponencial simples:

$$C_{ti} = C_{i0} b^t \quad (1.26)$$

onde

$C_{ti}$  = concentração do constituinte no lixiviado (mg/ml)

$t$  = tempo

$C_{i0}$  = concentração a  $t = 0$

$b$  = base exponencial

Utilizando a unidade de tempo como sendo uma estação anual (3 meses), obtiveram para o carbono orgânico valores da base da exponencial,  $b$ , a variar entre 0.401 a 0.730.

Os coeficientes de decaimento dos outros poluentes foram correlacionados com o carbono total segundo as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 b(\text{ácidos}) &= -0.2 + 1.22 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.823 \\
 b(\text{N total}) &= 0.133 + 0.799 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.803 \\
 b(\text{NH}_4) &= 0.045 + 0.939 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.65 \\
 b(\text{NO}_3) &= 0.416 + 0.560 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.297 \\
 b(\text{Fe}) &= -0.017 + 1.24 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.516 \\
 b(\text{Mn}) &= 0.06 + 0.77 b(C_{\text{total}}) & r &= 0.405 \\
 \\ 
 b(\text{Fe}) &= 0.066 + 1.270 b(\text{ácidos}) & r &= 0.786 \\
 b(\text{Mn}) &= 0.108 + 0.800 b(\text{ácidos}) & r &= 0.628
 \end{aligned}$$

Se for considerada uma concentração limitante,  $C_f$ , (abaixo da qual o lixiviado não é perigoso para a qualidade da água), a equação exponencial pode ser resolvida para determinar o período de tempo,  $t_f$ , para atingir esta concentração, tendo em atenção a limitação desta para os dados aqui experimentados.

Esta equação foi modificada por Booth et al. [5] para a modelação da concentração do lixiviado, em termos de  $\text{CBO}_5$ , amónia, ferro e cloreto, tendo resultado a equação seguinte:

$$C_{ti} = C_{oi} e^{-k_i t} \tag{1.27}$$

onde  $C_{ti}$  é a concentração da espécie  $i$  (mg/l);  $C_{oi}$  é a concentração inicial da espécie  $i$  (mg/l);  $k_i$  é a constante de decaimento exponencial ( $\text{anos}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (anos). Algumas das constantes encontram-se na Tabela 1.10 [5, 87].

**Tabela 1.10 - Constantes utilizadas na equação (1.27).**

Constante	CQO	$\text{CBO}_5$	COT	Amónia ( $\text{NH}_3\text{-N}$ )	Fe	Cl	$\text{SO}_4$	Cd	Cu	Cr
$C_{oi}$ (mg/l)	89 000	35 000	14 000	12 000	830	2 200	15 000	0.160	10	0.330
$k$ ( $\text{ano}^{-1}$ )	0.192	0.580	0.260	0.100	0.100	0.065	0.079	0.125	0.200	0.900

Segundo Christensen et al. [11], o modelo desenvolvido por Wigh descreve a relação entre a concentração dos vários constituintes no lixiviado e o volume total de lixiviado produzido:

$$C_{ti} = k_1 * k_2 * m_o / (k_1 - k_2) * (e^{-k_1 * V} - e^{-k_2 * V}) \tag{1.28}$$

onde

- $C_{ti}$  = concentração do constituinte no lixiviado
- $m_o$  = massa total de lixiviáveis por unidade de área superficial
- $V$  = volume de lixiviado recolhido por unidade de área superficial
- $k_1, k_2$  = constantes de ajuste empíricas.

Para espécies conservativas, onde a sua concentração só é afectada pela diluição, por exemplo o cloreto, a sua concentração é calculada pela equação seguinte [87]:

$$C_{ti} = C_{oi} \exp \left( - \left( \frac{q_p}{H_r} + \lambda \right) t \right) \quad (1.29)$$

onde  $q_p$  = volume de lixiviado gerado por unidade de área do aterro

$$H_r = \text{referência à altura do lixiviado} = \frac{mp \ m_o}{A_o \ C_{oi}}$$

$m_o$  = massa total de resíduos (excluindo as coberturas, diárias, intermédias e finais)

$mp$  = proporção da massa total de resíduos devida a contribuição química

$A_o$  = área do aterro

$\lambda$  = constante de decaimento de primeira ordem =  $\ln 2 / (\text{meia vida do contaminante})$ .

A relação entre a quantidade de ácidos gordos voláteis e a CQO é dada pela seguinte relação [14]:

$$C_{\text{Ácidos Gordos}} = 0.314 \ C_{\text{CQO}} - 44 \quad (1.30)$$

### 1.9.3 Modelos de Determinação da Quantidade de Lixiviado

O cálculo da quantidade de lixiviado formado deve ter em consideração os seguintes parâmetros:

- pluviosidade,
- absorção pelos resíduos,
- evaporação (30 a 70% da precipitação total anual),
- extravasamentos pelos lados (25 a 40% da precipitação total anual),
- quantidade de lixiviado removido [36, 70].

O método do Balanço de Água em Aterros (“Waste Site Water Balance”), cuja equação se descreve seguidamente dá bons resultados para prever a quantidade de lixiviado produzido, contudo os seus resultados não são satisfatórios em climas áridos ou semi-áridos [72].

$$Q = (P - W + QB) - (R + ET + G) \pm \Delta Ar \quad (1.31)$$

onde  $Q$  = geração de lixiviado

$P$  = precipitação

$W$  = teor de humidade inicial dos resíduos

$QB$  = produção de água química e biológica

$EX$  = extravasamento

$ET$  = evapotranspiração

$G$  = perda de vapor no gás

$\Delta Ar$  = alteração no armazenamento.

Um outro modelo de balanço de água de estimação de desfasamento no tempo utiliza a seguinte equação [30]:

$$Q_j = Q_{j-1} e^{-1 \cdot EX} + A/1000 (I'_j - (I'_j - I'_{j-1}) R (1 - e^{-1 \cdot EX}) - I'_{j-1} e^{-1 \cdot EX}) \quad (1.32)$$

onde  $Q_j$  = quantidade de lixiviado no dia  $j$  ( $m^3$ /dia)

$I'_j$  = quantidade de água infiltrada no dia  $j$  (mm)  $I'_j = R_j - R_s$  (se  $R_j > R_s$ )

$R_j$  = quantidade de retenção de água à superfície no dia  $j$  (mm)  $R_j = R_{j-1} + I_j - EV_j$

$R_s$  = capacidade de retenção de água à superfície (mm)

$I_j$  = quantidade de infiltração no dia  $j$  (mm)  $I_j = I_s$  (se  $I_j > I_s$ )

$P_j$  = precipitação no dia  $j$  (mm)

$I_s$  = capacidade de infiltração na superfície do solo (mm/dia)

$EV_j$  = evaporação de água no dia  $j$  (mm)  $EV_j = ET_j (R_{j-1}/R_s)$

$ET_j$  = evapotranspiração potencial no dia  $j$  (mm)

$EX$  = resistência ao extravasamento (dia).

Um terceiro modelo foi proposto [61]:

$$Q = P - ET - EX + A_b + \Delta B + \Delta D + \Delta kSM \quad (1.33)$$

onde  $Q$  = lixiviado

$P$  = precipitação

$ET$  = evapotranspiração

$EX$  = extravasamento de superfície

$A_b$  = água de drenagem

$\Delta B$  = alteração do teor de água na camada de solo de cobertura

$\Delta D$  = alteração do teor de água na camada mineral

$\Delta kSM$  = alteração do teor de água na camada de solo contaminado.

Os factores que afectam o volume de lixiviado produzido encontram-se exemplificados na Figura 1.9.

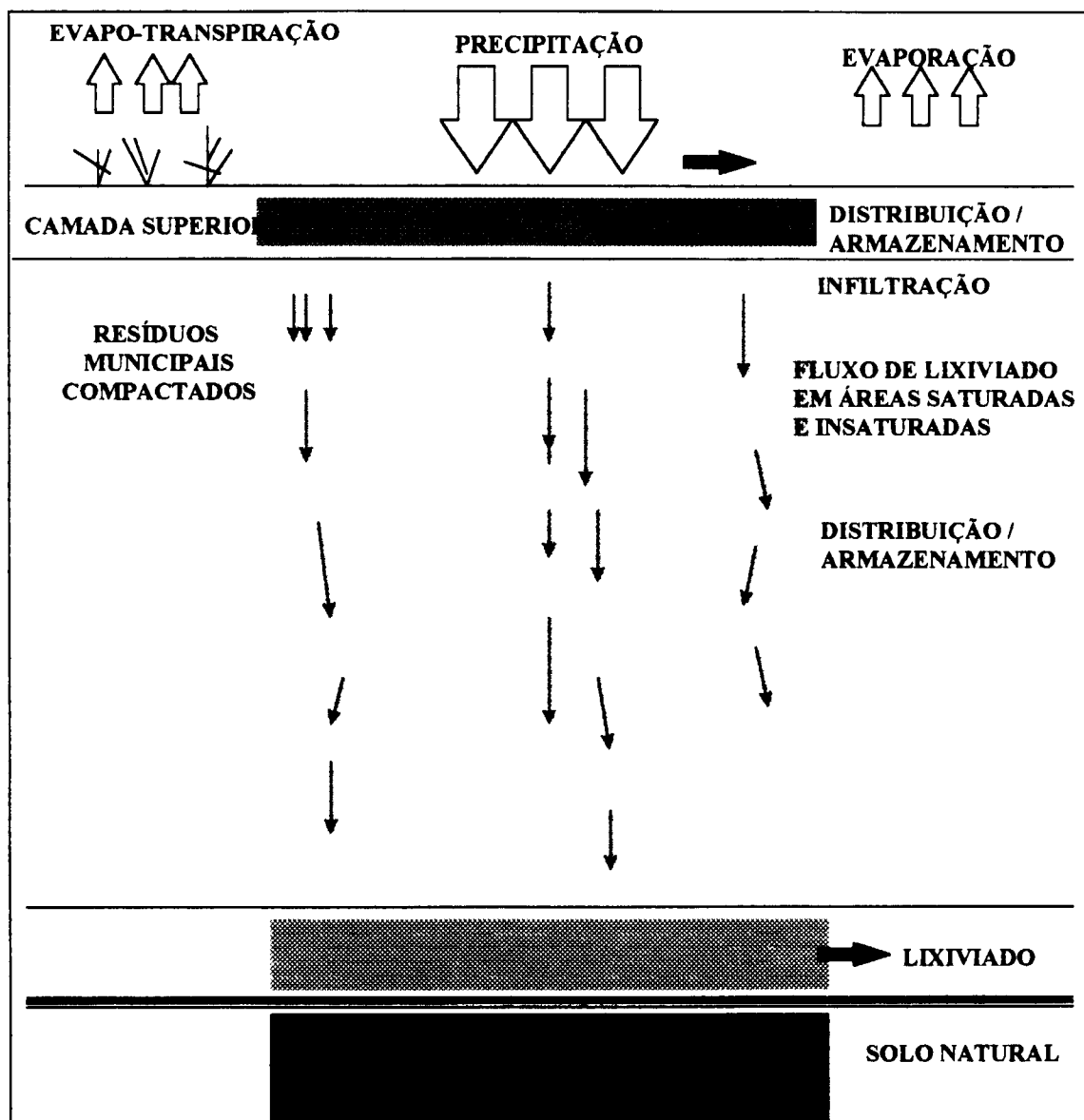


Figura 1.9 - Esquema de balanço de água em aterros sanitários [54].

A capacidade de lixiviação de resíduos sólidos, principalmente inorgânicos e a distinção entre as substâncias lixiviáveis e as que ficam retidas na matriz de resíduos pode ser medida pelo teste da disponibilidade "Dutch" [28]. Este modelo baseia-se na maximização da solubilidade dos constituintes na água e na difusão das partículas na solução. Isto é conseguido através do aumento da solubilidade das substâncias em relação ao pH, na manutenção de um gradiente de concentração entre os poros e a solução e numa grande área específica criada pelo pequeno tamanho das partículas.

### 1.9.3 Software de Modelação

A modelação do caudal de lixiviado pode ser feita utilizando o “Hydrologic Evaluation of Landfill Performance” (HELP) versão 2.05.

O software PITTLEACH-2 [78] baseia-se nas relações fundamentais dos processos hidrológicos, hidráulicos, físico-químicos e microbiológicos. Correlaciona o teor em humidade e o caudal de lixiviado dentro de cada secção do aterro. Dados reunidos de simulações hidráulicas foram utilizados para o desenvolvimento de relações entre parâmetros tais como, volume e frequência de reciclagem de lixiviado, fases de estabilização, efeitos da cobertura final / diária e a velocidade de infiltração da água da chuva. O modelo está dividido em quatro partes principais: simulação hidrológica, simulação hidráulica, simulação de processos mediados microbiologicamente e equilíbrios químicos e simulação de pH. Os ácidos voláteis totais e produção de metano são parâmetros bem simulados por este algoritmo. Os valores obtidos através do PITTLEACH-2 dão ainda uma orientação para uma aproximação inovadora da concepção e operação do aterro, incluindo recolha de lixiviado e gás e configurações de gestão de modo a conseguir uma boa eficiência do processo e diminuir os requisitos operacionais e de acompanhamento a longo prazo.

Para prever o transporte de contaminantes nas águas subterrâneas está disponível na Internet no seguinte endereço “[http://dino.wiz.uni-kassel.de/model\\_db/mdb/lmm.html](http://dino.wiz.uni-kassel.de/model_db/mdb/lmm.html)”, um software que se encontra num server do “Canada Center for Inland Waters” em Burlington, Ontario [19].

A exposição aos vírus pode ser determinada usando as técnicas de Monte Carlo, inseridas no software @Risk [34].

### 1.10 Tratamento dos Lixiviados

Em vários locais os lixiviados de aterros sanitários constituem um sério problema de poluição, pelo que o seu tratamento é imperativo. O seu tratamento é mais complicado que o de águas residuais, pois a CQO pode ser até 200 vezes superior ao dos esgotos urbanos, e a sua composição e volume tendem a variar de forma considerável sazonalmente e de ano para ano.

A eficácia do tratamento biológico e processos físicos, tais como a evaporação, são diminuídos pelas baixas temperaturas do Inverno, que é precisamente quando a produção de lixiviado é maior, por outro lado os tratamentos que funcionam bem em aterros novos tornam-se menos efectivos com o envelhecimento do aterro.

Pulverizar os lixiviados no solo não é um tratamento válido, esta teoria assume que os lixiviados serão purificados por processos biológicos (actividade biológica) e físico-químicos (filtração, evaporação, troca iónica e adsorção) naturais que ocorrem nos solos. Os solos arenosos tendem a eliminar matéria orgânica e reter metais pesados (Pb, Cd, Zn, etc.). Contudo os elementos tóxicos contidos nos lixiviados tornam a terra imprópria para a agricultura [54].

### 1.10.1 Tratamento Combinado com Esgoto Doméstico

Um tratamento comum dos lixiviados é a canalização conjunta com o esgoto doméstico para um exutor submarino, ou preferencialmente, para um tratamento combinado. Este é benéfico pois, em geral, o lixiviado tem excesso de azoto e o esgoto doméstico de fósforo, pelo que não será necessário administrá-los ao sistema.

As principais dificuldades são as elevadas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos que existem respectivamente nos aterros novos e antigos. O tratamento só é aplicável quando o lixiviado é menor do que 5% do total do esgoto e CQO < 10 g de O<sub>2</sub>/l, caso contrário terá que ser diluído. Outros problemas são a corrosão, a redução na sedimentabilidade da lama originadas no tratamento e problemas operacionais devido à precipitação de óxidos de ferro. Por outro lado, a elevada concentração de metais pode inibir a actividade biológica das lamas e reduzir ou eliminar a possibilidade de subsequente utilização como fertilizante.

Quantidades excessivas de lixiviado provocam um efluente final pouco clarificado, com espuma e elevadas concentrações de NH<sub>3</sub> [54].

Num estudo sobre o impacte dos lixiviados de aterros numa estação de tratamento de águas residuais no Canadá, Waterloo, que consistia em tanques circulares de sedimentação primária, tratamento biológico por lamas activadas com arejamento superficial, tanques circulares de sedimentação secundária e desinfecção por cloragem antes de descarga no Grand River obtiveram-se cargas de poluente devidas ao lixiviado a variar entre 1.5 e 2.3% em função do poluente.

**Tabela 1.11 - Impacte dos lixiviados de aterros numa estação de tratamento de águas residuais.**

	Cargas médias na E.T.A.R.	Cargas médias devidas ao lixiviado	Razão lixiviado/efluente (%)
Caudal (m <sup>3</sup> /dia)	33 967	46	0.14
CBO <sub>5</sub> (kg/dia)	4 620	106	2.3
Amónia (kg/dia)	564	11.8	2.1
TKN (kg/dia)	1 002	15.3	1.5

O lixiviado foi responsável por cerca de 2% da carência de oxigénio total nos tanques de arejamento. As remoções de CBO<sub>5</sub> são de cerca de 40% nos tanques primários e de 90% no tratamento biológico.

No que respeita à nitrificação esta é prejudicada, pois sendo a adição de lixiviado responsável por 2.3% da CBO<sub>5</sub> total é de esperar também um aumento de aproximadamente 2.3% na produção de biossólidos e uma igual diminuição no tempo de retenção de sólidos médio, essencial para conseguir a nitrificação.

Os valores de metais presentes nos biossólidos mantiveram-se dentro dos limites regulamentares. O aumento de concentração foi mais significativo no níquel do que para o crómio, zinco e cobre. Os biossólidos foram tratados por digestão anaeróbia mesofílica [5].

### 1.10.2 Recirculação

Recircular o lixiviado de volta para o aterro é uma das alternativas mais económicas, pois reduz o tempo que um aterro selado demora a estabilizar e o volume final de lixiviado drenado devido ao aumento de perdas por evaporação. Testes demonstram que 90% da matéria biodegradável é convertida num período de 25 a 57 dias a temperaturas entre 34 a 38 °C e que a vida do aterro pode ser reduzida para menos de 2 anos. Este processo aumenta a actividade biológica, reduz as concentrações de poluente e aumenta a mineralização dos resíduos. O aterro funciona como um filtro anaeróbio e a recirculação ajuda a aumentar a sua eficiência como um gerador gigantesco de biogás.

Além da quantidade de água no aterro é necessário controlar o pH, que não se deve desviar de 7 e assegurar uma boa distribuição do lixiviado recirculado.

O lixiviado final ainda não se encontra em condições de ser descarregado em águas superficiais e por outro lado não é possível aplicar este processo em áreas onde o balanço de água provoca uma acumulação de água no aterro. A recirculação pode ser antecedida por um processo de lagunagem [54, 101].

### 1.10.3 Tratamento Biológico

No tratamento biológico é estimulado o crescimento de microorganismos que utilizam os contaminantes orgânicos como alimento e fonte de energia, criando um ambiente favorável através de uma combinação de nutrientes (azoto, fósforo, potássio, sulfato, magnésio, cálcio, manganésio, ferro, zinco e cobre), humidade, temperatura e pH e a ausência de substâncias tóxicas ou inibidoras do seu metabolismo [83] Dentro desta classe de tratamento incluem-se os de nitrificação e desnitrificação [85].

No tratamento aeróbio os poluente orgânicos são transformados principalmente em CO<sub>2</sub> e produtos sólidos biológicos (lama) utilizando o O<sub>2</sub> atmosférico transferido para a água residual. No tratamento anaeróbio a matéria orgânica é transformada em biogás, uma mistura contendo CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e uma pequena quantidade de lama biológica [52, 54, 73].

O tratamento biológico pode ser realizado “*in situ*”, permitindo que os lixiviados sejam tratados sem a necessidade de serem transportados para a superfície, resultando daí grande diminuição de custos. Contudo, requer maiores períodos de tempo e tem menores garantias quanto à uniformidade do tratamento devido à variabilidade da composição do lixiviado e à dificuldade de verificação da eficiência do processo. Por outro lado, pode haver a necessidade de ser complementado com um tratamento à superfície. Este tratamento é realizado sob um camada isolante de baixa permeabilidade [83].

#### Tratamento Aeróbio

Os principais problemas são a espuma e má separação sólido/líquido que dependem dos métodos operacionais e de uma razão de nutrientes adequada, sendo esta CBO<sub>5</sub>:N:P = 100:3.2:1.1 muito diferente da convencional 100:5:1. Uma variação provoca aumento de CBO<sub>5</sub>, sólidos suspensos e concentração de metais no efluente. Este tratamento inclui sistemas de lamas activadas, lagoas arejadas e reactores de biodiscos.

### Tratamento Anaeróbio

Os reactores de digestão anaeróbia podem incluir um filme fixo ou leito em suspensão, podendo ainda recorrer-se a um tratamento com co-digestão anaeróbia termofílico [52, 54, 73, 83].

Vantagens do tratamento anaeróbio:

- nenhuma necessidade de O<sub>2</sub>, menores custos energéticos,
- só 10-15% da matéria orgânica é transformada em biomassa:
  - \* menor quantidade de lama é produzida,
  - \* a necessidade de suplemento energético é menor,
  - \* 85-90% da matéria orgânica é transformada em biogás, melhor balanço energético,
  - \* não é necessária diluição prévia,
- retenção de substâncias como o NH<sub>3</sub>-N,
- os microrganismos raramente entram na fase endógena,
- os microrganismos patogénicos são destruídos,
- a lama anaeróbia é altamente mineralizada, aumentando o seu valor fertilizante desde que os metais tóxicos sejam destruídos.

Desvantagens do tratamento anaeróbio:

- os reactores necessitam trabalhar a temperaturas acima de 30 °C para serem eficientes,
- complexo período de arranque e condições de operação restritas,
- baixa eficiência na eliminação de metais,
- necessidade de tratamento complementar para eliminar outros poluentes.

Nas lamas anaeróbias, os metais são incorporados em complexos organo-metálicos. Os metais pesados são tóxicos para os microrganismos que processam o tratamento biológico e reduzem a possibilidade de utilização das lamas como fertilizante [54].

Nos aterros antigos a digestão anaeróbia de lixiviados é ineficiente devido à grande fracção de substâncias não biodegradáveis, nomeadamente agentes de complexação hidroxiaromática tais como ácidos tánico, gálico e pirogalol [64].

#### 1.10.4 Tratamento Físico-Químico

O tratamento físico-químico pode também ser realizado “*in situ*”. Entre as tecnologias existentes destacam-se as seguintes técnicas de separação, injeção de ar, poços direccionais, extracção de fase dupla, recuperação de produto livre, introdução de vapor ou água quente e extracção de vapor por vácuo [83].

Neste tipo de tratamento é frequentemente utilizada cal, assim como alumina, FeCl<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>, para melhorar a cor, o teor em sólidos suspensos, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e catiões pesados. No entanto, a redução de CQO não ultrapassa os 40% e produz-se uma grande quantidade de sedimentos.

Na oxidação química são utilizados os seguintes reagentes  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{O}_3$ . Pode ainda ser realizada a oxidação húmida [54, 29].

Como sistemas de tratamentos fisico-químicos pode-se ainda recorrer a:

- arejamento, ajuste de pH, pós-arejamento, coagulação, floculação e decantação, para remoção de metais e espessamento de lamas [92],
- neutralização alcalina - tratamento com cinzas volantes (“Fly Ash”) [105],
- nanofiltração e osmose inversa [32, 58, 74, 75, 90],
- tecnologia de evaporação [27],
- evaporação com oxidação térmica [33],
- reactor de membrana com osmose inversa [18],
- oxidação por ultravioleta [83],
- arejamento [83],
- adsorção por carvão activado [83],
- ultra-filtração [58],
- permuta iónica com recurso a zeólitos [89].

### 1.10.5 Tratamentos Combinados

Existem sistemas de tratamento que combinam os tratamentos biológicos e fisico-químicos, nomeadamente:

- oxidação química - oxidação biológica - precipitação química (seguindo diversas ordens) [4, 43],
- bioreactor de membrana - sistema de UV e ozono - tratamento térmico - osmose inversa [6],
- tratamento biológico - precipitação / floculação - adsorção [45],
- tratamento biológico - osmose inversa (tecnologia de membrana) - evaporação e secagem [45],
- tratamento biológico - oxidação química - tratamento biológico [45].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Suporte Físico

#### 2.1.1 Aterros à Pressão Atmosférica

Para simular os aterros sanitários foram construídas colunas cilíndricas em perspex, com uma altura de 18.3 cm, um diâmetro interno de 9.3 cm e uma espessura de 1.8 cm. Na parte inferior foi colocada uma saída lateral de modo a permitir a extracção dos lixiviados, conforme se pode ver na Figura 2.1.



**Figura 2.1 - Reactor em perspex.**

Na parte inferior do reactor existe uma rede de poros muito finos para facilitar a drenagem, sobre esta foi colocada uma camada de gravilha com cerca de 0.5 cm de espessura, para evitar o empapamento das camadas inferiores.

Sobre os resíduos foi colocada uma camada de terra ou argila com 2.5 cm de espessura. Esta espessura foi calculada seguindo a norma mais comum que determina que por cada 2.5 m de lixo seja colocada uma camada de terra de 0.5 m de espessura.

Todas as colunas foram cobertas com parafilme ou papel de estanho perfurados.

### 2.1.2 Aterros Sob Pressão

Os aterros sob pressão foram montados em recipientes em aço, os foram são introduzidos num sistema que assegura a manutenção dos reactores a uma determinada pressão, conforme se pode ver na Figura 2.2. Na tampa do reactor existia um pequeno orifício que permitia a saída do biogás. Para aplicar a pressão recorreu-se a uma prensa com macaco hidráulico acoplado. De salientar que neste tipo de reactores sempre que foi feita adição de água, foi necessário aliviar pontualmente a pressão.

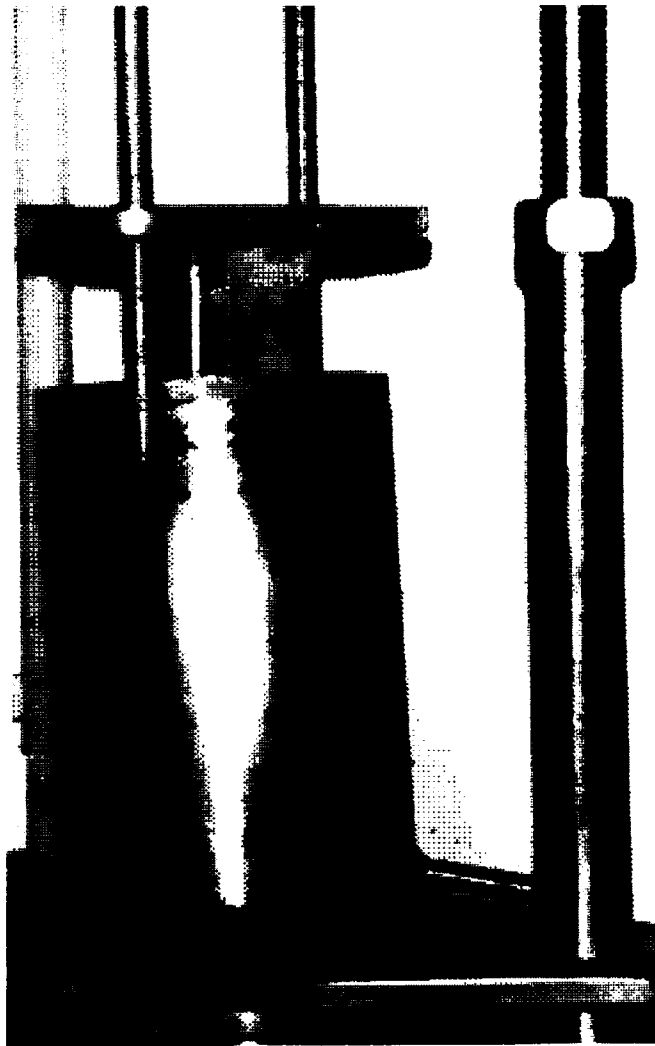


Figura 2.2 - Reactor sob pressão.

## 2.2 Resíduos Depositos no Aterro

### 2.2.1 Materiais

Nestes aterros simulou-se a composição dos resíduos urbanos da região norte de Portugal, segundo informações recolhidas junto da LIPOR - Serviço Intermunicipalizado de Tratamento de Lixos da Região do Porto. Em cada aterro foram introduzidas 330.0 g dos seguintes materiais, que foram previamente reduzidos a fracções muito pequenas:

**Tabela 2.1 - Composição dos resíduos depositados nos reactores experimentais.**

MATERIAL	QUANTIDADE (% mássica)
FRACÇÃO ORGÂNICA	
ARROZ	12.1
MASSA	12.0
REPOLHO	12.1
BATATA	5.9
CARNE	4.1
PEIXE	4.3
PAPEL, CARTÃO E TETRAPACK	24.7
PLÁSTICO	11.8
TÊXTIL - Algodão	5.9
METAL	
FERRO	2.5
ALUMÍNIO	2.4
CHAPA ZINCADA	1.1
COURO	0.6
BORRACHA	0.6
MASSA TOTAL	330.0 g

### 2.2.2 Humidade

A humidade, definida como a percentagem de peso húmido do material, foi determinada colocando uma quantidade conhecida de massa de amostra numa estufa a 105 °C durante 24 horas. Após ser retirada da estufa, deixou-se arrefecer e pesou-se novamente. O cálculo foi realizado pela equação seguinte:

$$W = \frac{(mca - mae)}{mca} * 100 \quad (2.1)$$

onde: W - humidade da amostra, %

mca - peso inicial da amostra, kg;

mae - peso da amostra após secagem a 105 °C durante 24 h, kg.

A humidade determinada da amostra foi de 25.8 %.

### 2.2.3 Massa Específica

A massa específica é entendida como a razão entre a massa,  $m$ , e o volume material,  $V$ , vindo expressa em  $\text{kg/m}^3$ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.2)$$

Sendo a altura dos resíduos de 12 cm, e o diâmetro interno dos aterros de 9.3 cm, o volume ocupado pelos resíduos foi de  $815.2 \text{ cm}^3$ . Sendo a sua massa de 330.0 g, a massa específica aparente foi de  $\rho = 404.8 \text{ kg/m}^3$ .

### 2.3 Lamas

As lamas utilizadas neste estudo foram recolhidas num digestor anaeróbio mesófilo (35 °C) de uma estação de tratamento de águas residuais domésticas com alguns efluentes industriais (10%, maioritariamente proveniente de indústrias têxteis). A primeira colheita foi realizada em Novembro e a segunda em Janeiro. Antes da sua aplicação as lamas foram decantadas e centrifugadas. Estas lamas apresentaram um teor em sólidos totais/peso húmido de cerca 5.64% e em sólidos voláteis/peso húmido de cerca de 4.56%, as restantes características podem ser consultadas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2 - Características médias da lama desidratada.**

Parâmetro	Lama Desidratada (Base seca)
pH (1:5)	7.31
Humidade (%)	85.25
Matéria Seca (%)	14.75
Matéria Orgânica de Tinsley (g / kg M.S.)	542.5
Carbono Orgânico (g / kg M.S.)	324.8
Azoto Total de Kjeldahl (g / kg M.S.)	52.7
Azoto Amoniacal (g / kg M.S.)	4.9
Azoto Nítrico (M. de Davarda) (g / kg M.S.)	5.6
Cloretos, NaCl (g / kg M.S.)	0.3
Fósforo, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g / kg M.S.)	17.5
Potássio, K <sub>2</sub> O (g / kg M.S.)	2.0
Cálcio, Ca (g / kg M.S.)	44.0
Magnésio, Mg (g / kg M.S.)	4.4
Sódio, Na (g / kg M.S.)	0.7
Fósforo Solúvel em H <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g / kg M.S.)	0.9
Cálcio Solúvel em H <sub>2</sub> O, Ca (g / kg M.S.)	0.6
Magnésio Solúvel em H <sub>2</sub> O, Mg (g / kg M.S.)	0.11
Potássio Solúvel em H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O (g / kg M.S.)	0.55
Sódio Solúvel em H <sub>2</sub> O, Na (g / kg M.S.)	0.55
Enxofre (g / kg M.S.)	15.2
Razão C/N	6
Cobre, Cu (mg / kg M.S.)	313
Crómio, Cr (mg / kg M.S.)	53
Chumbo, Pb (mg / kg M.S.)	121
Cádmio, Cd (mg / kg M.S.)	5
Zinco, Zn (mg / kg M.S.)	1301

## 2.4 Montagem

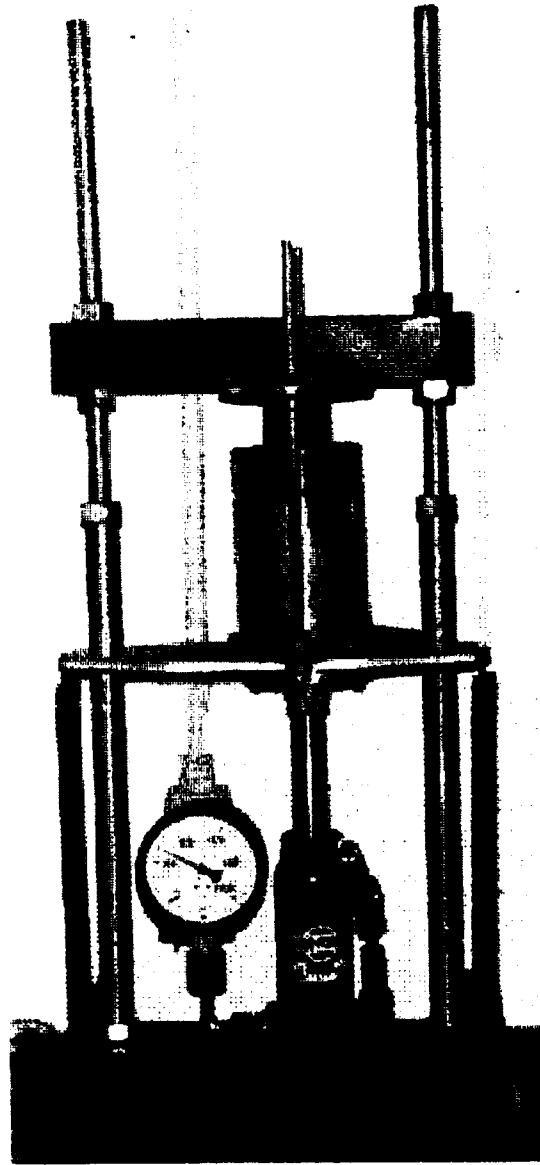
A montagem iniciou-se pela colocação das amostras de resíduos, preparadas com as quantidades descritas na Tabela 2.1, sobre a camada de gravilha. De seguida, foram adicionadas lamas (previamente decantadas e centrifugadas) nos reactores definidos para o efeito. As lamas foram distribuídas de forma uniforme em todo o diâmetro do reactor. Foram então adicionados 40 ml de água a todos os reactores, excepto ao reactor 8A ao qual se adicionaram 20 ml, e por fim os reactores foram cobertos com uma camada de solo, conforme se pode observar na Figura 2.1.

Os reactores à pressão atmosférica foram colocados em banhos termostaticados, de modo a manter a temperatura pretendida no meio.



Figura 2.3 - Reactores no banho termostaticado.

A prensa com macaco hidráulico acoplado utilizada para aplicar pressão aos reactores encontra-se representado na Figura 2.4.



**Figura 2.4 - Dispositivo de aplicação de pressão.**

## 2.5 Factores Experimentados

Foram impostas condições experimentais de modo a testar a evolução da composição dos lixiviados, em aterros com e sem adição de lamas, em diferentes condições de:

- quantidade de lama adicionada,
- humidade (variando em quantidade e frequência de rega - simulação da pluviosidade),
- composição do solo de cobertura do aterro (argiloso e terra),
- temperatura,
- pressão e humidade inicial.

As condições experimentais relativas a cada reactor encontram-se referidas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.3 - Condições experimentais de cada reactor.**

Reactor	Massa de Lama Adicionada (g)	Água Inicial Adicionada (ml)	Volume / Frequência de Água Adicionada	Solo de Cobertura	Temperatura do Banho (°C)	Pressão	Data de Início
1A	7.1	40	40 ml / cada 8 dias	Terra	55	Atmosférica	Novembro
1B	-	40	40 ml / cada 8 dias	Terra	55	Atmosférica	Novembro
2A	16.8	40	40 ml / cada 8 dias	Terra	55	Atmosférica	Novembro
3A	16.8	40	8 ml / 5 dias por semana	Terra	55	Atmosférica	Novembro
3B	-	40	8 ml / 5 dias por semana	Terra	55	Atmosférica	Novembro
4A	16.8	40	40 ml / cada 8 dias	Argila	55	Atmosférica	Janeiro
4B	-	40	40 ml / cada 8 dias	Argila	55	Atmosférica	Novembro
5A	16.8	40	8 ml / 5 dias por semana	Terra	55	Atmosférica	Janeiro
5B	-	40	8 ml / 5 dias por semana	Terra	55	Atmosférica	Janeiro
6A	16.8	40	40 ml / cada 8 dias	Terra	35	Atmosférica	Janeiro
7A	16.8	40	100 ml / mês	Terra	Ambiente	4.5 bar	Janeiro
7B	-	40	100 ml / mês	Terra	Ambiente	4.5 bar	Janeiro
8A	16.8	20	100 ml / mês	Terra	Ambiente	4.5 bar	Janeiro

A nomenclatura utilizada para nomear os reactores indica a adição de lamas, número seguido de "A", ou a ausência de lamas, quando o número do reactor é seguido de um "B".

Em Janeiro foram montados 2 reactores (5A e 5B) afim de serem repetidos estes dois factores, contudo devido ao desfasamento temporal do início das experiências, logo no segundo mês foram sujeitos a temperaturas no ar ambiente cerca de 20 °C superiores àquelas sofridas pelos reactores montados em Novembro. Deste modo foi possível, fazer um estudo da influência da temperatura ambiente.

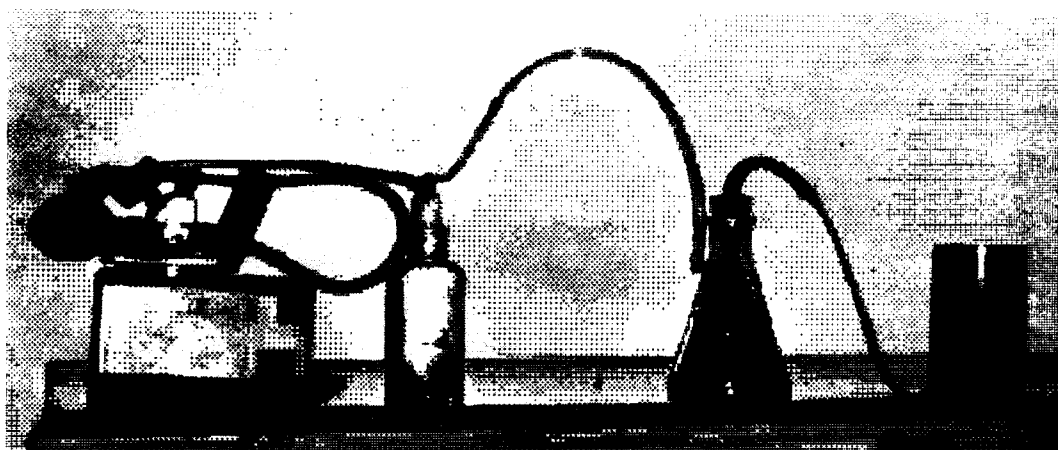
A quantidade de água adicionada semanalmente, 40 ml, teve por base a precipitação média caída no Norte de Portugal durante o ano de 1995. Estes dados encontram-se disponíveis no Anexo A.

Nos reactores montados em Novembro a camada de terra que cobria os reactores era proveniente de um jardim enquanto que nos reactores montados em Janeiro a terra era proveniente de um vaso. A argila utilizada foi sempre a mesma.

Nos reactores sob pressão um mês após a montagem não foram recolhidos lixiviados, sendo adicionados 40 ml de água. A partir do segundo mês, 1-2 dias antes da recolha foram adicionados 100 ml, quantidade também adicionada no momento da extracção.

## 2.6 Extracção de Lixiviados

A primeira extracção de lixiviados foi feita 4 semanas após a montagem dos aterros. Esta periodicidade foi mantida durante todo o estudo. Para retirar os lixiviados dos aterros recorreu-se a uma bomba de vácuo, ligada à saída do reactor, conforme a montagem esquematizada na Figura 2.3.



**Figura 2.5 - Sistema de extracção de lixiviados.**

## 2.7 Recolha e Preparação das Amostras

Os lixiviados recolhidos foram armazenados em frascos de polietileno. Com exceção dos metais pesados, todos os parâmetros medidos foram analisados no próprio dia da recolha ou no dia seguinte, como foi o caso da amónia.

As amostras destinadas à análise do teor em metais, ferro (Fe), zinco (Zn), alumínio (Al), crómio (Cr), cobre (Cu) e chumbo (Pb), foram acidificadas, com ácido nítrico para um valor de pH <2 e congeladas a -18 °C.

## 2.8 Análises Realizadas

Após a recolha dos lixiviados, determinou-se o volume e o pH, tendo ainda sido analisados os parâmetros constantes da Tabela 2.3, de acordo com as técnicas indicadas.

**Tabela 2.4 - Parâmetros analisados nos lixiviados e técnicas utilizadas.**

PARÂMETRO	TÉCNICA
Resíduos Sólidos totais (ST) Sólidos voláteis totais (SVT) Sólidos suspensos totais (SST) Sólidos suspensos voláteis (SSV)	Secagem a 105 °C, seguida de gravimetria Aquecimento dos ST a 550 °C, seguido de gravimetria Filtração e secagem do filtro a 105 °C, seguidas de gravimetria Aquecimento do SST a 550 °C, seguido de gravimetria
CQO	Oxidação ao dicromato e titulação
Ácidos Orgânicos Voláteis Ácido Láctico Ácido Fórmico Ácido Acético Ácido Propiónico Ácido iso-Butírico Ácido n-Butírico	Cromatografia líquida (HPLC)
Amónia	Colorimetria
Metais Ferro Zinco Alumínio Crómio Chumbo Cobre	Espectroscopia de Absorção Atómica

Os protocolos utilizados nas análises encontram-se descritos no Anexo B. A maioria das análises segue técnicas descritas no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os valores dos diversos parâmetros medidos em cada um dos factores de variação experimentados. É também feita a discussão da evolução desses mesmos factores e a sua relação com os parâmetros variados.

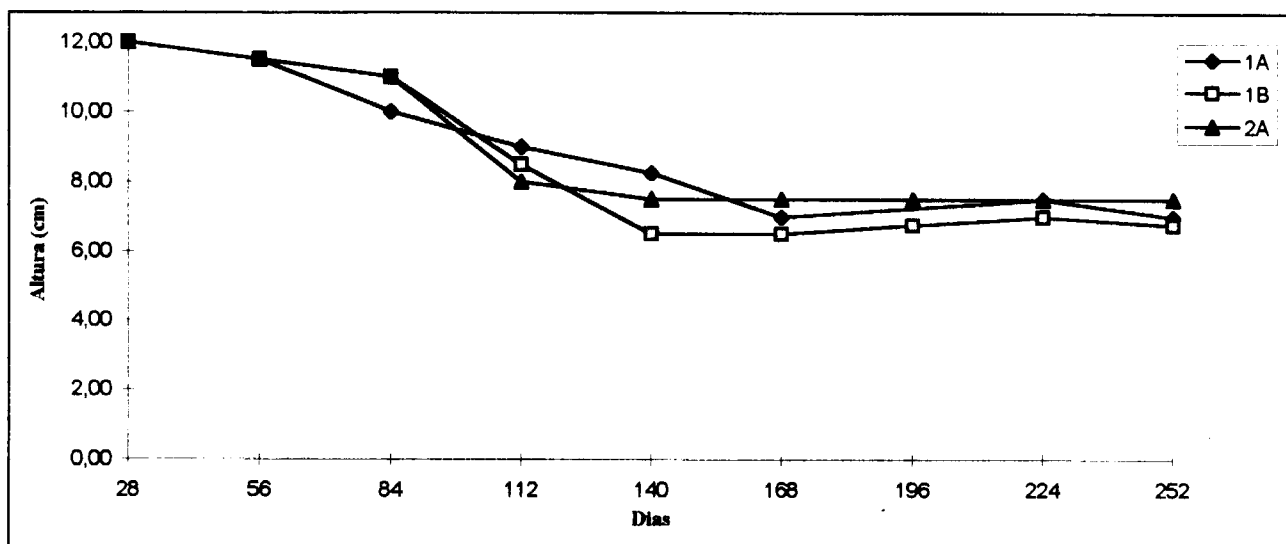
Para facilitar a leitura dos resultados e sua discussão, relembra-se que os reactores em cuja designação aparece a letra "A" tiveram adição de lamas, de acordo com as condições expressas na Tabela 2.2.

#### 3.1 Quantidade de Lama Adicionada

Quando se deram por terminados os ensaios experimentais, que decorreram durante cerca de nove meses, os que foram montados em Novembro, e seis meses, os montados em Janeiro, verificou-se que tinha havido uma redução significativa da altura de resíduos em todos os reactores. Encontrando-se, em média, a 55% da altura inicial, isto é, passaram de uma altura de 12.0 cm, para uma altura final de cerca de 7.0 cm, conforme se pode observar na Figura 3.1. Estes valores encontram-se praticamente no limite superior da gama de valores de 25 - 50%, referida por Wall e Zeiss [103] para a diminuição da altura dos resíduos, o que deverá estar relacionado com as dimensões reduzidas dos reactores.

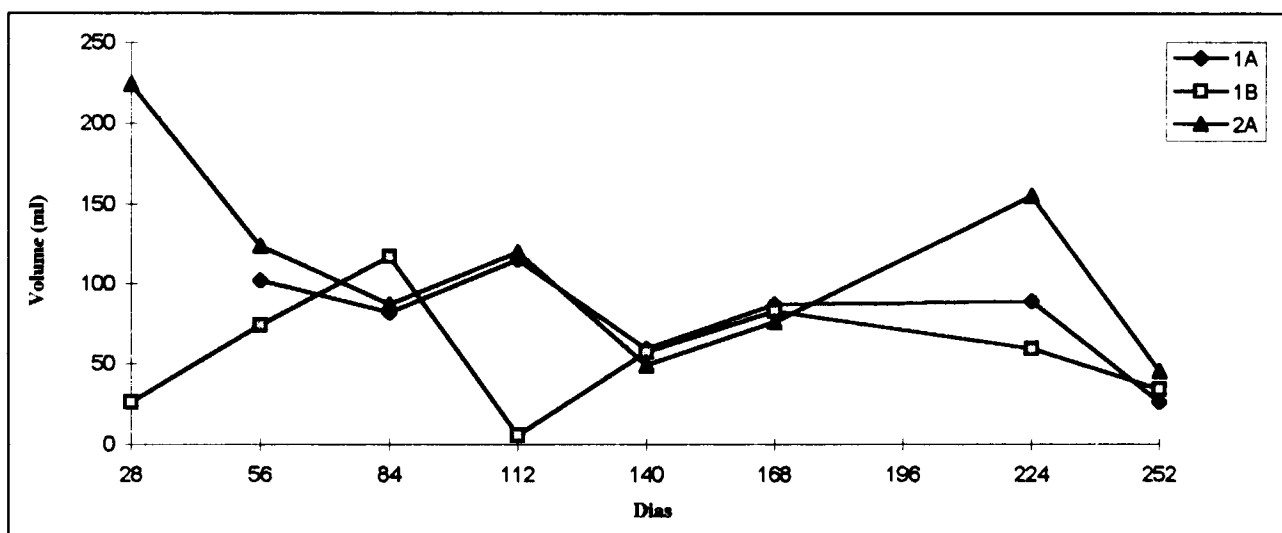
Pode-se, assim, considerar que os reactores se encontram já na fase de compressão secundária do processo de compactação, a qual se deve à quebra do esqueleto de lixo devida à actividade biológica. A decomposição dos resíduos atingiu cerca de 80.0% da matéria orgânica inicialmente presente.

Conforme se pode verificar na Figura 3.1, as alturas dos resíduos nos três aterros têm uma evolução idêntica, sendo os seus valores muito próximos, nomeadamente passados 140 dias quando todos os aterros parecem ter atingido um patamar, correspondendo a uma aparente estabilização. É, contudo, de salientar que o reactor com maior quantidade de lamas adicionada parece ter estabilizado mais rapidamente, este facto pode dever-se à presença do inóculo fornecido pelas lamas, que parece ter acelerado a degradação.



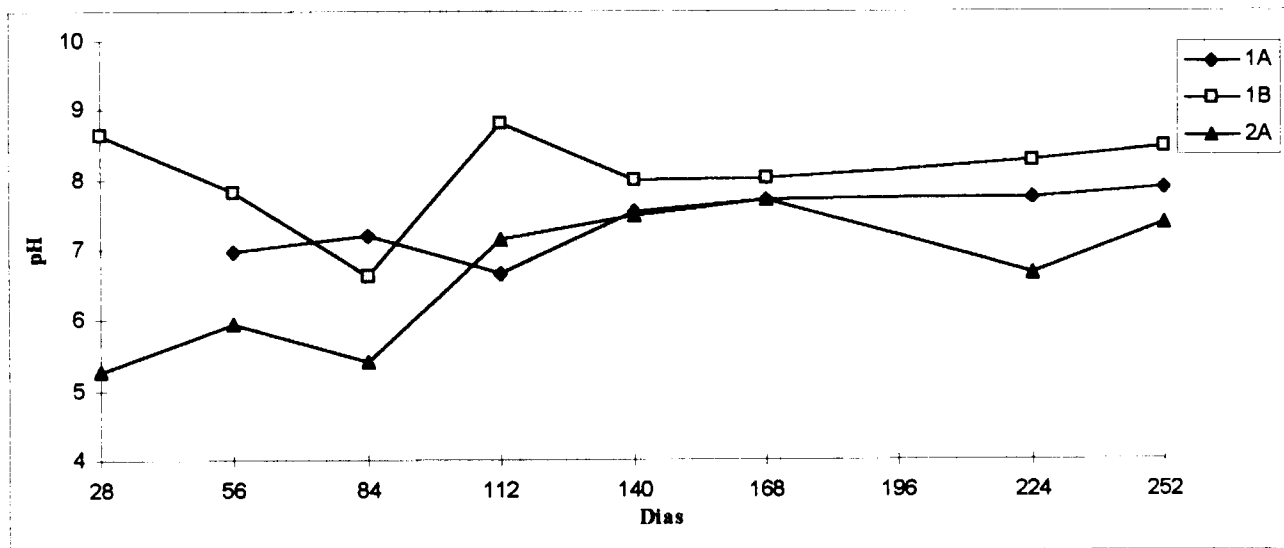
**Figura 3.1 - Influência da quantidade de lamas adicionada na altura dos resíduos.**

O volume de lixiviado, Figura 3.2, apresenta um comportamento idêntico nos reactores onde foram adicionadas lamas, e bastante diferente até aos 140 dias no reactor onde não houve adição de lamas. Estas observações parecem indicar que a adição de lamas, embora em quantidades distintas, provoca uma uniformização na quantidade de lixiviado formado, parecendo acelerar o processo de formação e libertação de água nos resíduos.



**Figura 3.2 - Influência da quantidade de lamas adicionada no volume de lixiviado.**

Conforme se pode observar na Figura 3.3, o pH do lixiviado no reactor contendo uma maior quantidade de lamas apresenta valores mais ácidos, sendo seguido pelo reactor onde foi adicionada uma menor quantidade de lamas, embora os seus valores se mantenham muito próximos da neutralidade. A presença de lamas parece acentuar a fase acidogénica nos reactores, a qual se caracteriza por um pH entre 5 - 6, que se deve principalmente à produção de ácidos orgânicos voláteis. No reactor onde não foram adicionadas lamas é possível notar uma diminuição inicial do pH, que pode ser justificada pelo atraso deste reactor, devido à não introdução do inóculo, em iniciar a primeira fase da degradação anaeróbia (Fase II da Figura 1.5). Fase em que parecem já encontrarem-se os restantes reactores aquando da primeira extracção de lixiviado.



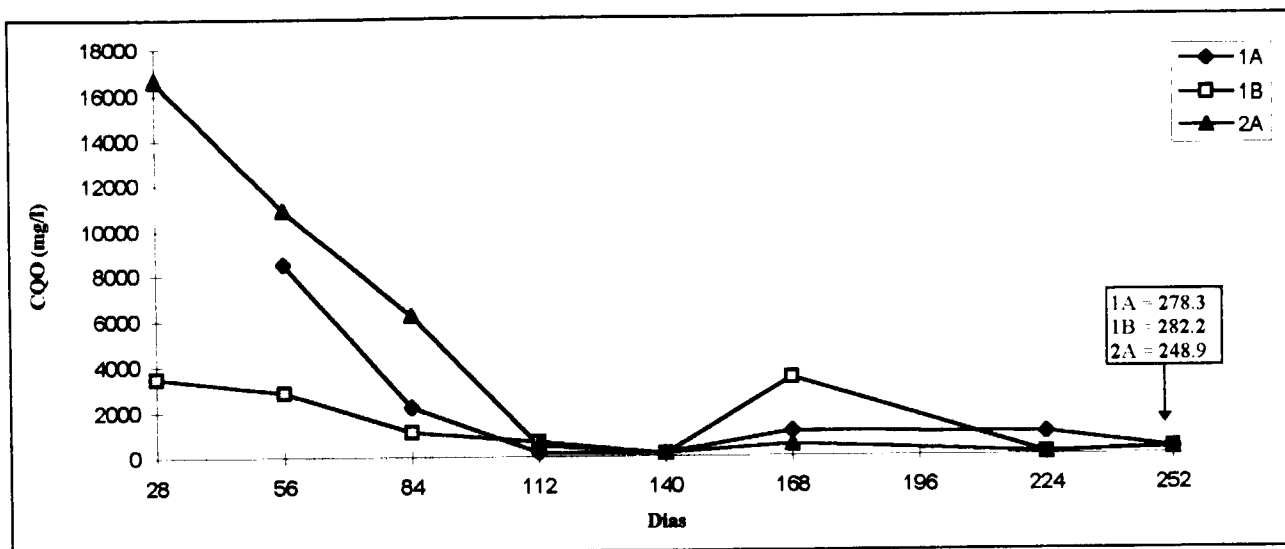
**Figura 3.3 - Influência da quantidade de lamas adicionada no pH.**

A evolução das concentrações de CQO, Figura 3.4, parece seguir uma exponencial negativa. Os valores das primeiras extracções são bastante elevados, sendo superiores nos reactores onde foi feita adição de lamas. A partir dos 112 dias os teores de CQO são muito reduzidos mantendo-se praticamente constantes.

O reactor 2A, foi aquele que tendo uma maior concentração inicial (devida também a uma maior concentração de matéria orgânica pela adição de lamas) apresentou uma redução mais drástica, sendo seguido pelo reactor com menor quantidade de lamas. Esta constatação vem reforçar a ideia de que a presença dos microrganismos provenientes das lamas acelera a degradação da fracção orgânica dos resíduos, pelo que as concentrações de CQO na fase acidogénica são superiores.

Parece haver aqui uma evidência de que a influência da adição de lamas é mais significativa nos primeiros tempos da degradação biológica, deixando de se verificar grandes diferenças após os reactores deixarem a fase acidogénica e entrarem na fase metanogénica, onde se pode verificar uma estabilização das concentrações.

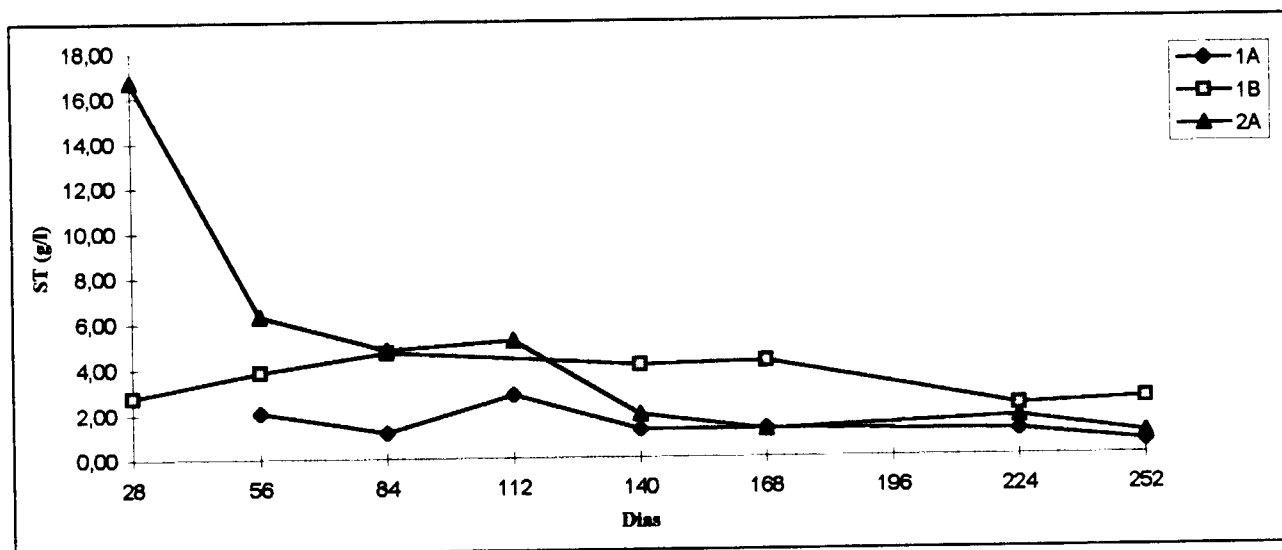
A grande variação nos teores de CQO não permite uma representação elucidativa dos valores de mais baixa concentração, por este motivo as concentrações mínimas são indicadas nos respectivos gráficos.



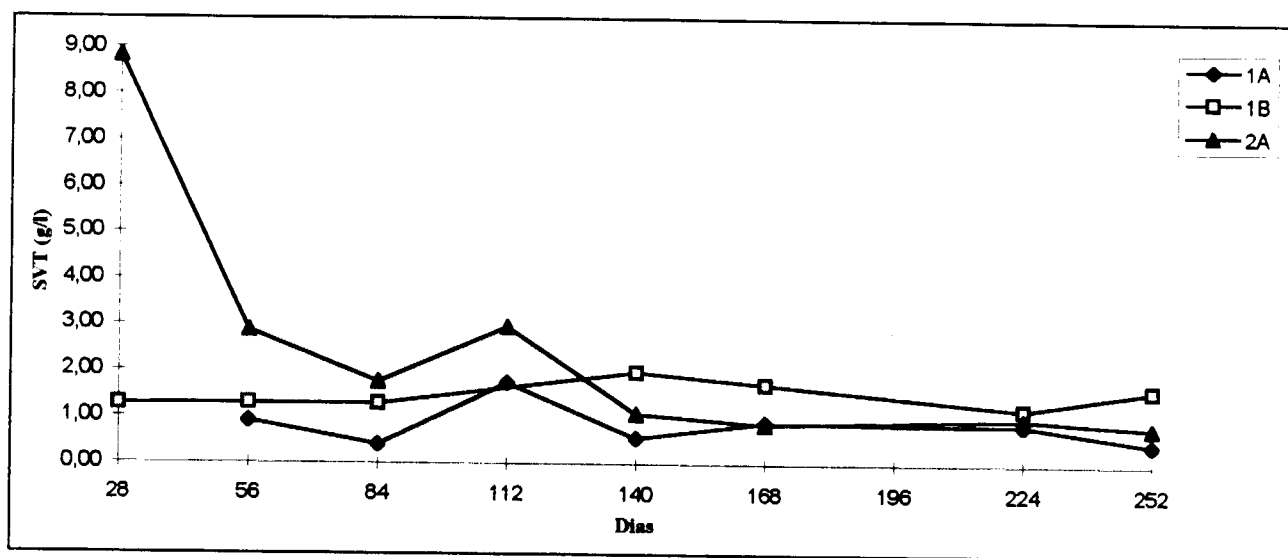
**Figura 3.4 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de carência química de oxigênio.**

As Figuras 3.5 e 3.6 representam, respectivamente, a evolução do teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (SVT) no lixiviado. As concentrações são inicialmente mais elevadas nos reator contendo maior quantidade de lamas, permanecendo praticamente constantes nos reatores 1A e 1B, aproximando-se os valores dos três reatores a partir dos 84 dias.

Como a quantidade de sólidos voláteis é usada como medida da biodegradabilidade da fracção orgânica dos resíduos, estes resultados parecem confirmar o referido para a CQO. Embora contribuam também para o teor total de sólidos voláteis, componentes que apesar de altamente voláteis, são pouco biodegradáveis.

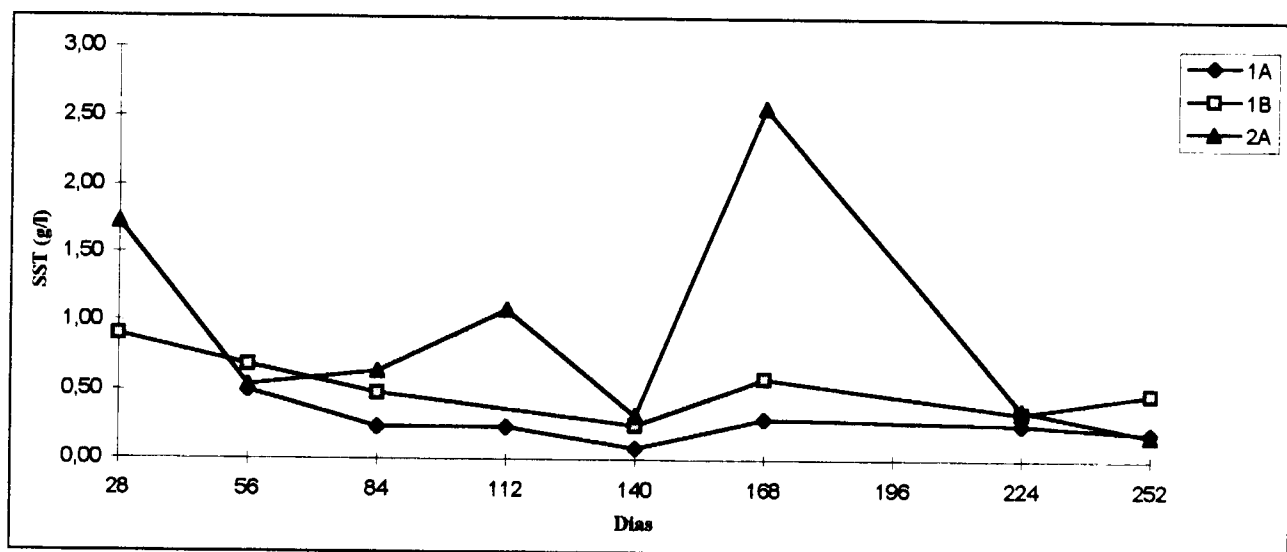


**Figura 3.5 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos totais.**

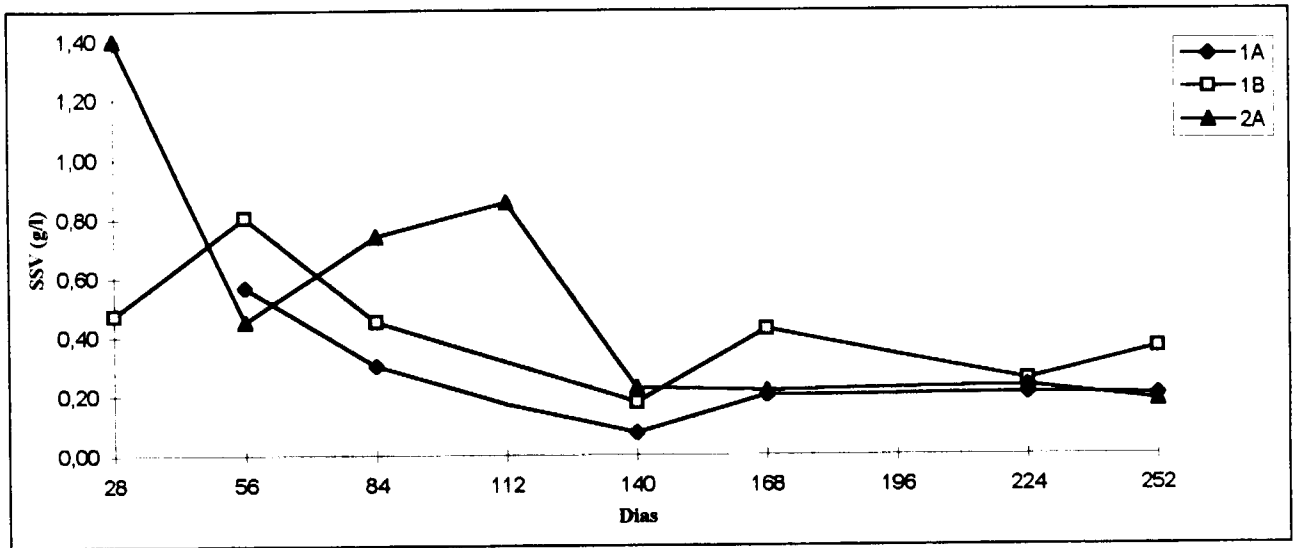


**Figura 3.6 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos voláteis totais.**

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV), Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente, apresentam variações pouco significativas ao longo de toda a experiência, não se registrando uma diferença coerente na tendência evolutiva entre os reatores onde foram adicionadas lamas e aquele onde a adição não se verificou. O reator 2A apresenta valores superiores e com maiores oscilações que os restantes. Sendo de salientar o facto das concentrações nos reatores 1A e 1B se manterem praticamente constantes, sendo superiores no segundo.



**Figura 3.7 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos suspensos totais.**



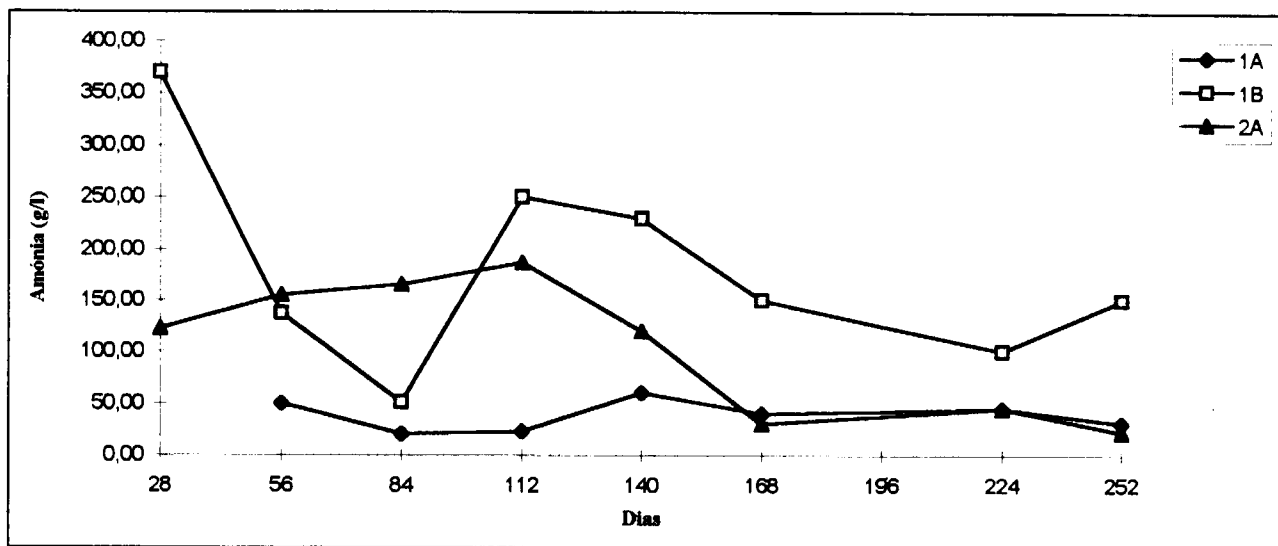
**Figura 3.8 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de sólidos suspensos voláteis.**

A amónia, Figura 3.9, não apresenta uma tendência consistente com o factor de variação da quantidade de lamas adicionada. Se por um lado as concentrações iniciais de amónia parecem quase constantes no reactor 2A, por outro lado o reactor onde não foi feita qualquer adição de lamas tem concentrações superiores às do reactor onde foi adicionada uma pequena quantidade de lamas.

Apesar das amostras não terem sido destiladas, a diluição necessária para se efectuarem as leituras foi sempre muito grande, deste modo a possível interferência da cor da amostra nos resultados parece ter sido eliminada.

O reactor onde foi adicionada uma maior quantidade de lamas, parece seguir as fases da degradação anaeróbia descritas no ponto 1.5.1.2. Isto demonstra haver uma concordância com os estudos de caracterização de lixiviados realizados por Clement [14] onde é referido que durante a segunda fase anaeróbia intermédia a concentração de amónia tende a diminuir lentamente.

Uma hipótese de explicação deste comportamento reside no facto de uma maior degradação patente em parâmetros como a CQO, ser acompanhada pela degradação das proteínas dando origem à amónia. Já o comportamento do reactor 1B poderá ser explicado facto de o azoto resultante da biodegradação não estar a ser utilizado no desenvolvimento da população microbiana, pois neste reactor as bactérias responsáveis pela decomposição da amónia ainda não se encontram totalmente activas, ao contrário do reactor 2A cujos microorganismos provenientes das lamas da E.T.A.R. poderão já se encontrar adaptados e ter iniciado a degradação da amónia. O reactor 1A parece ter atingido um equilíbrio entre a produção de amónia e a incorporação de azoto pelos microorganismos.



**Figura 3.9 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de amônia.**

Na análise dos gráficos dos ácidos orgânicos voláteis é de especial relevo o facto de o ácido láctico (Figura 3.10), o ácido fórmico (Figura 3.11), o ácido iso-butírico (Figura 3.14) e o ácido n-butírico (Figura 3.15), só terem sido detectados no reactor com adição de uma maior quantidade de lamas, tendo, mesmo neste, desaparecido entre os 56-84 dias. Este facto parece comprovar o já registado na discussão do pH (de cujo valor são responsáveis) e da CQO (sendo-lhes atribuída 60% da sua concentração), quanto ao aumento de degradação provocado pela adição de um inóculo, cuja presença leva um aumento da matéria orgânica inicial.

Como em toda a experiência só se verificou a presença de ácido fórmico no reactor 2A, exceptuando os reactores sob pressão, não será apresentado o respectivo gráfico de variação em mais nenhuma situação.

Os ácidos acético (Figura 3.12) e propiónico (Figura 3.13), estão presentes nos três reactores até cerca dos 140 dias, quando parece dar-se a passagem entre a fase acidogénica e metanogénica. Estes ácidos desaparecem mais tarde devido à conversão dos restantes, e mesmo do propiónico, em ácido acético. As concentrações iniciais destes ácidos foram também superiores no reactor 2A, nos restantes reactores apresentam valores quase coincidentes. Após 84 dias de ensaios, só nos reactores com lamas foram detectados estes ácidos, aqui também os seus valores são praticamente coincidentes.

De salientar que a análise da Figura 3.13 parece indicar não haver inibição devida às concentrações de ácido propiónico.

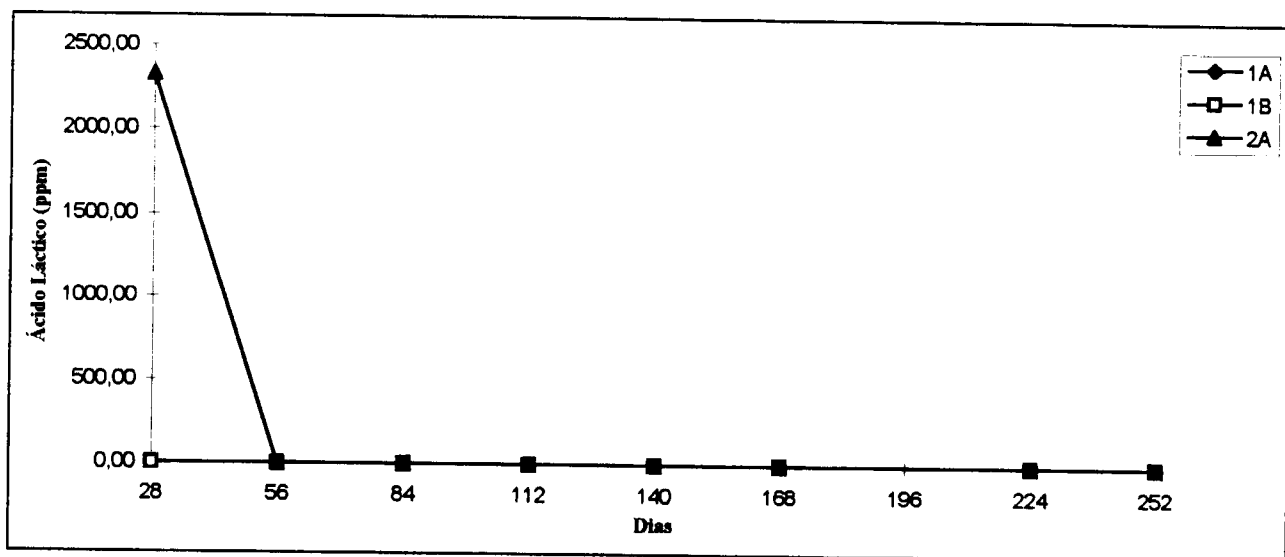


Figura 3.10 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido láctico.

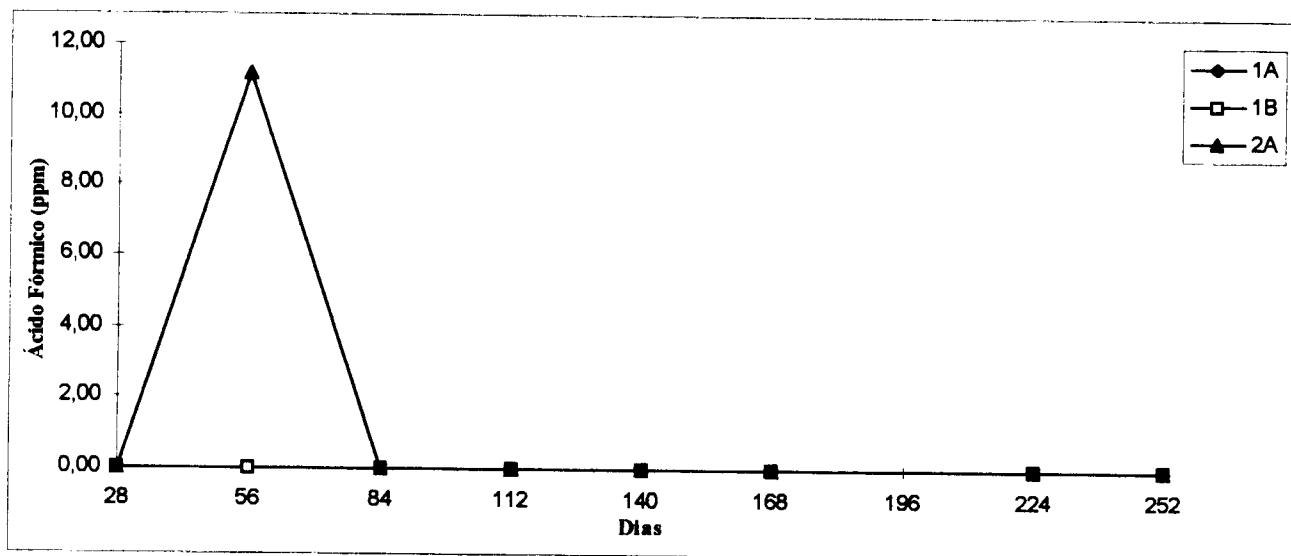


Figura 3.11 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido fórmico.

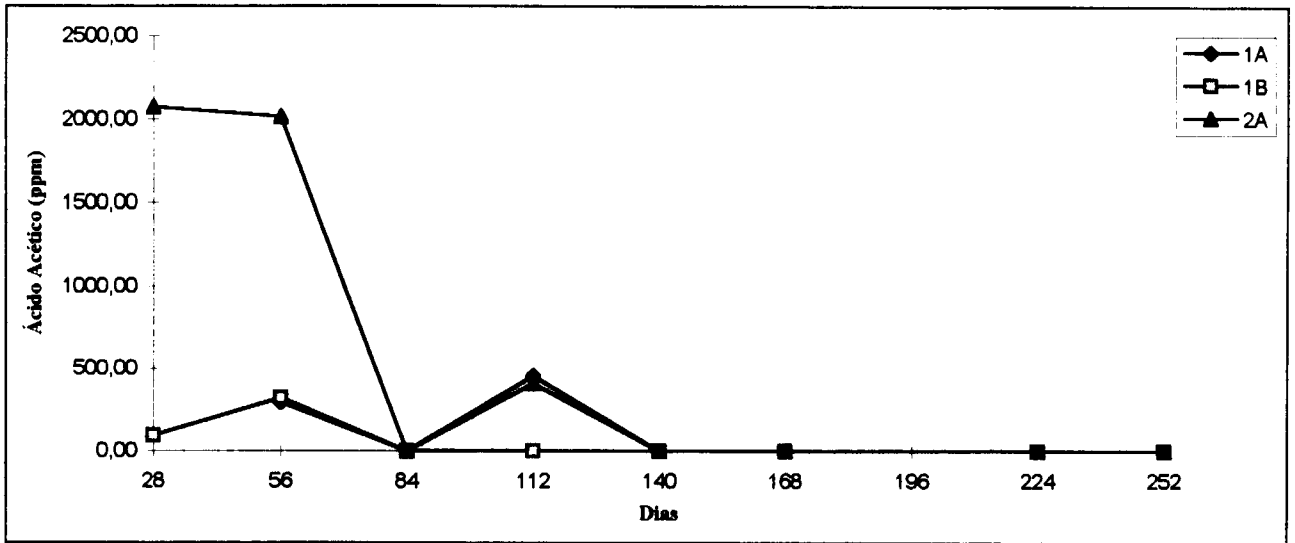


Figura 3.12 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido acético.

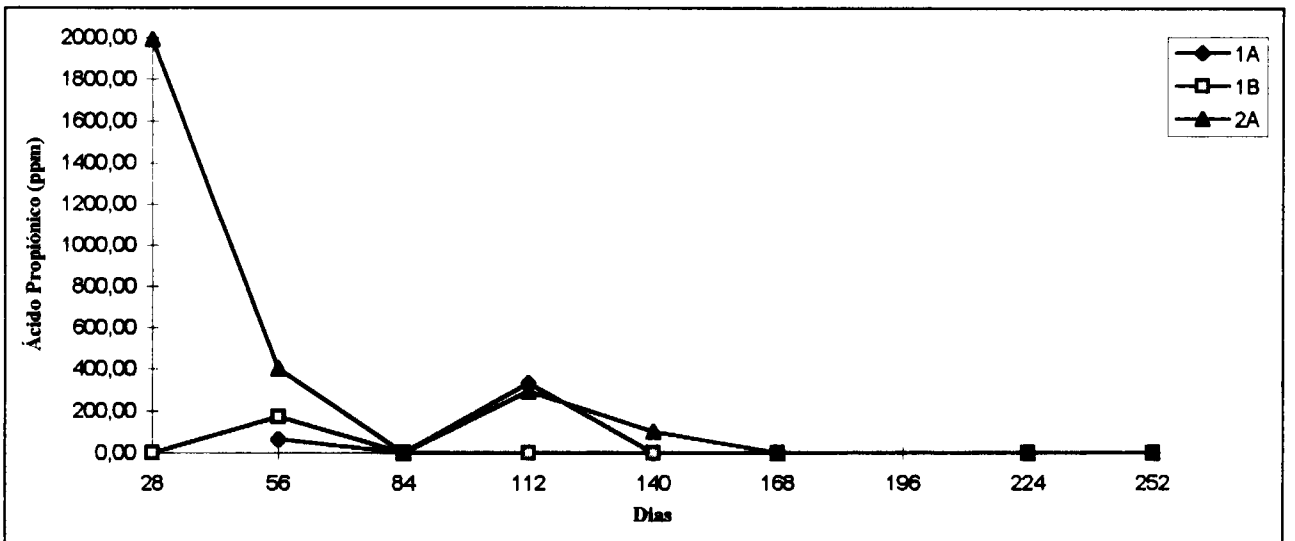


Figura 3.13 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido propiónico.

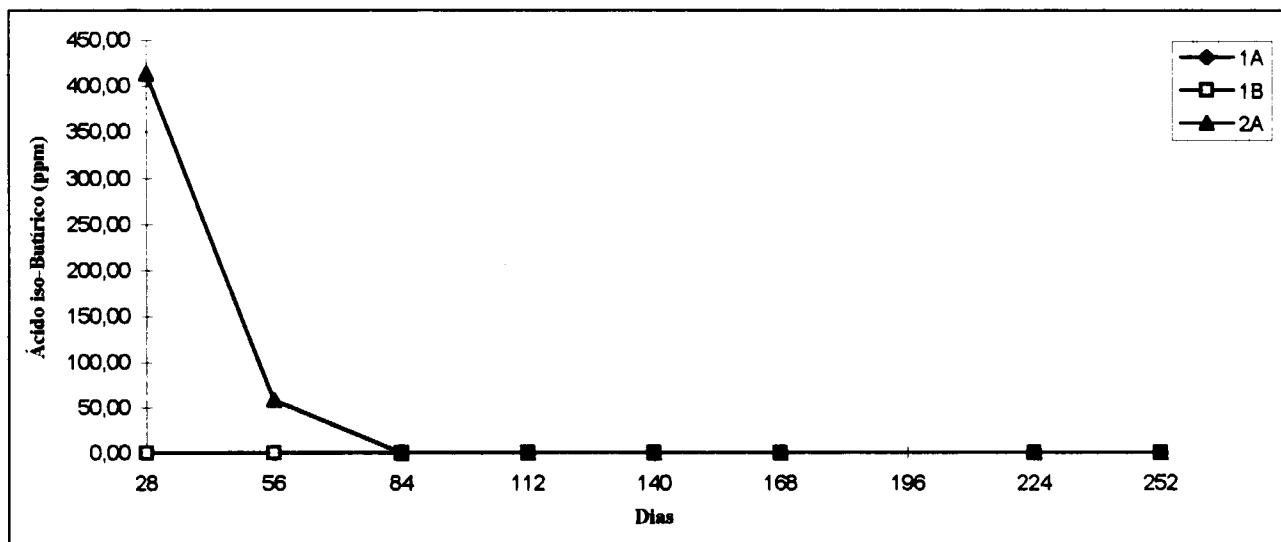


Figura 3.14 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido iso-butírico.

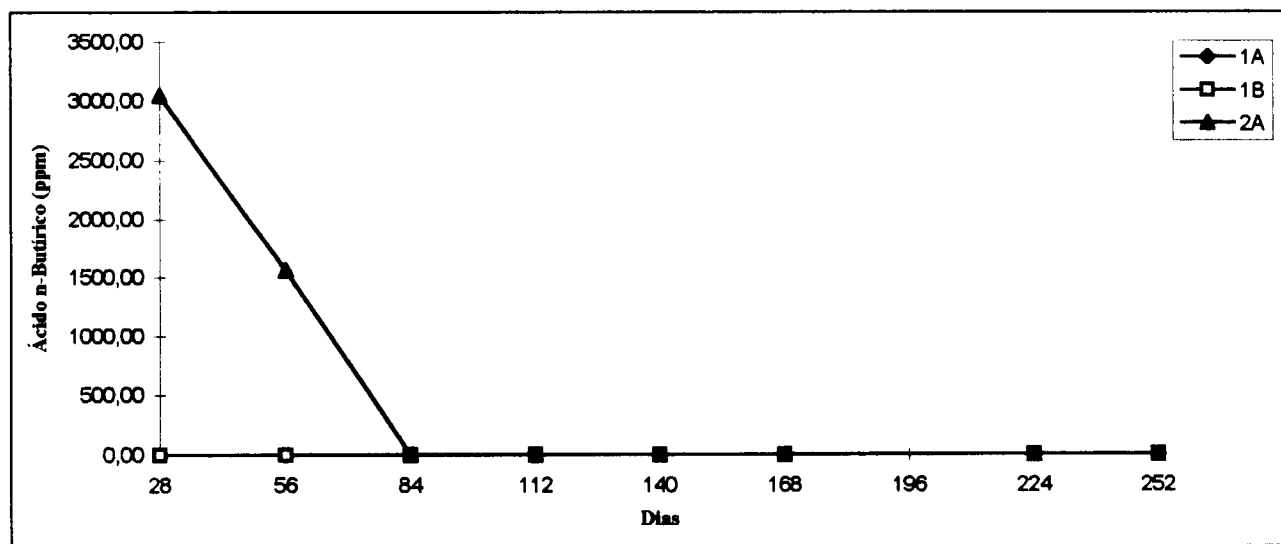


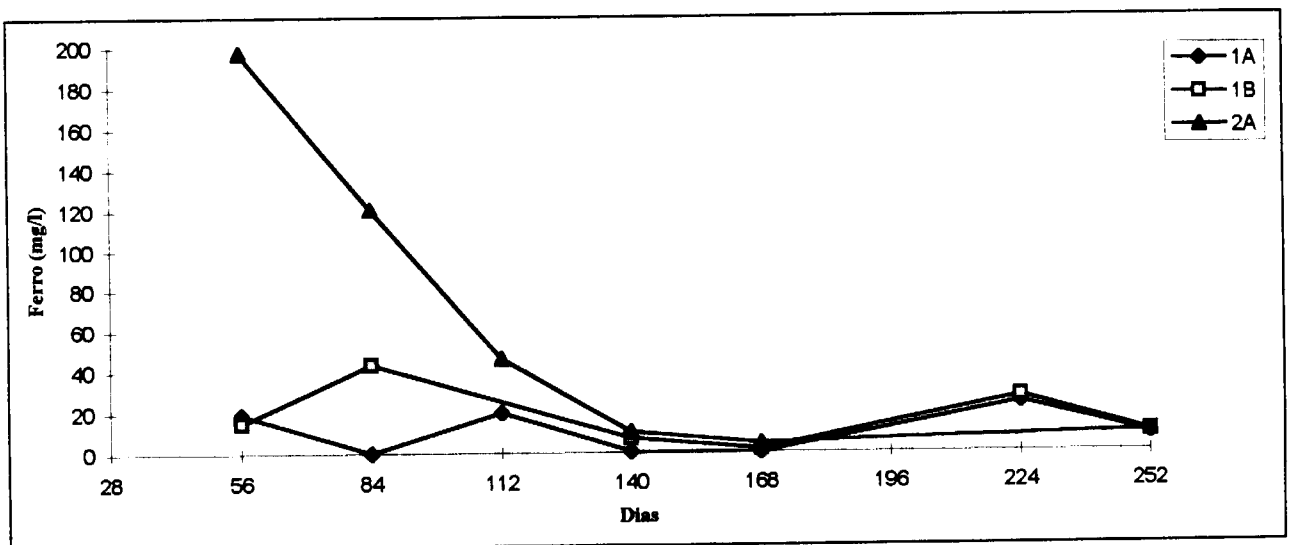
Figura 3.15 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ácido n-butírico.

As concentrações de ferro são mais elevadas até aos 140 dias, devido à sua solubilização provocada pelo pH ácido do meio na fase acidogénica. A estabilização de compostos orgânicos pode contribuir também para a lixiviação dos metais presentes. Vários compostos orgânicos contendo azoto, oxigénio e sulfato podem formar complexos solúveis com os metais e assim aumentar a concentração destes últimos. Já fenómenos de formação de sulfuretos metálicos, complexação e adsorção são provavelmente os principais responsáveis pela atenuação e mobilização dos metais presentes na massa de lixo. Sob condições oxidantes, a adsorção pode regular a concentração de um constituinte para baixar concentrações controladas por precipitação química.

Conforme se pode ver na Figura 3.16, o ferro tem uma evolução semelhante à CQO, sólidos totais e sólidos voláteis totais e concordante com a evolução do pH e ácidos orgânicos voláteis. As concentrações superiores coincidem com a maior quantidade de lamas adicionada, este factor pode dever-se ao menor valor de pH nestes reactores, até aos 140 dias, em relação ao reactor com menor quantidade de lamas e àquele onde não houve adição.

As concentrações de zinco (Figura 3.17) e alumínio (Figura 3.18), são muito inferiores às do ferro em todos os reactores, contudo nestes parâmetros não é detectada uma influência da presença de lamas.

Também no crómio (Figura 3.19), cobre e chumbo (cujos gráficos não são apresentados pela sua semelhança com o do crómio), cujas concentrações são inferiores a 0 - 2 mg/l, não é perceptível uma influência da presença de lamas, contudo estes metais evidenciaram uma evolução comum em todos os reactores, sendo os seus valores quase coincidentes.



**Figura 3.16 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de ferro.**

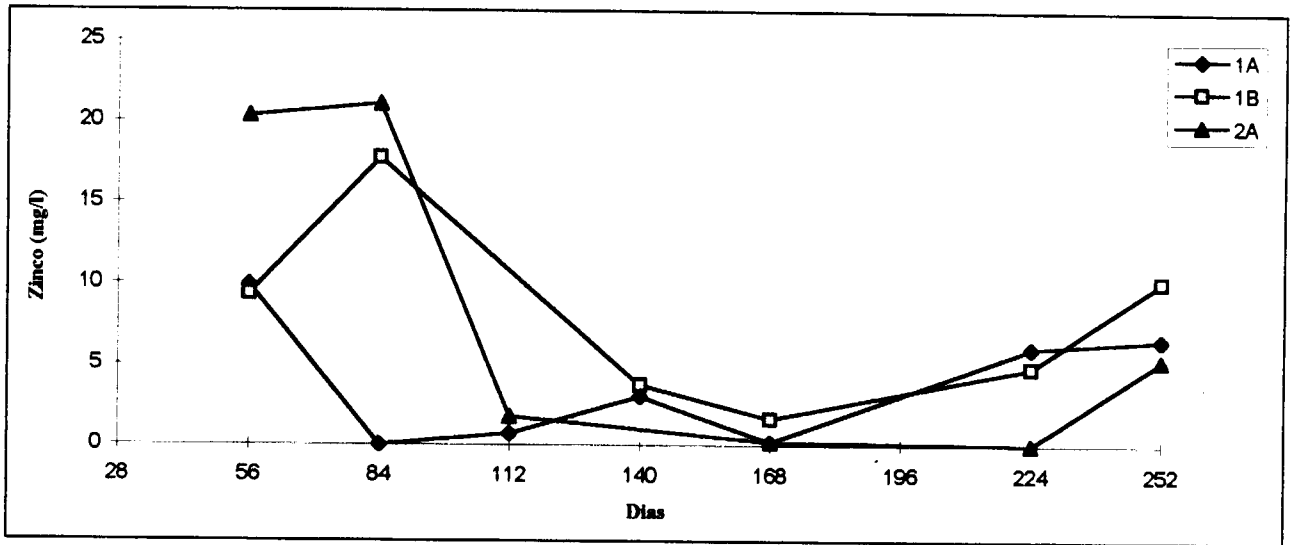


Figura 3.17 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de zinco.

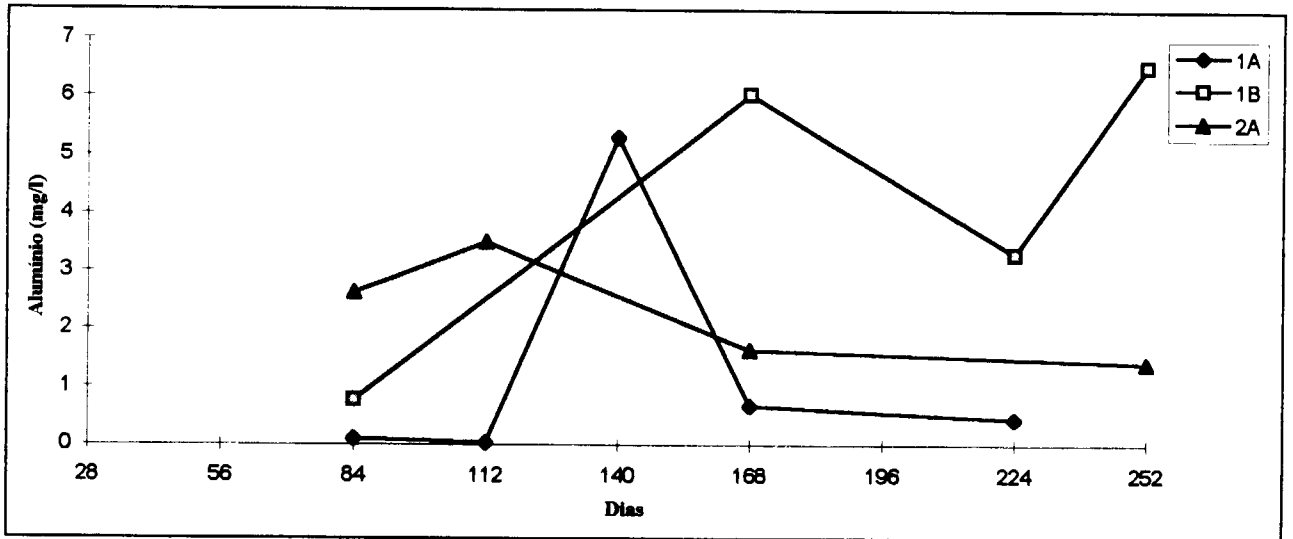


Figura 3.18 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de alumínio.

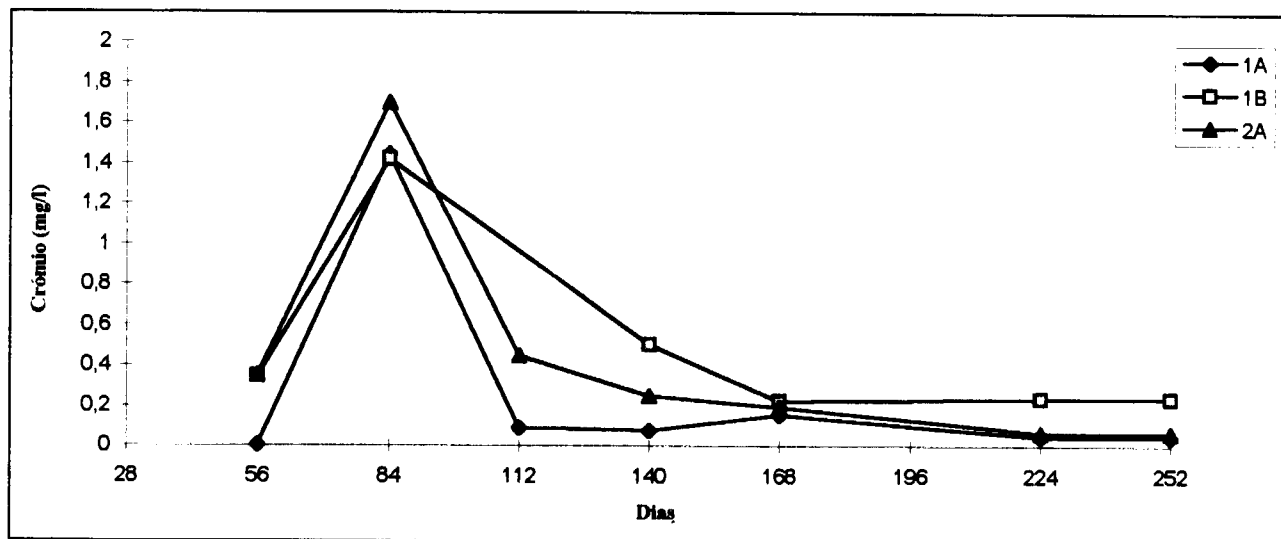
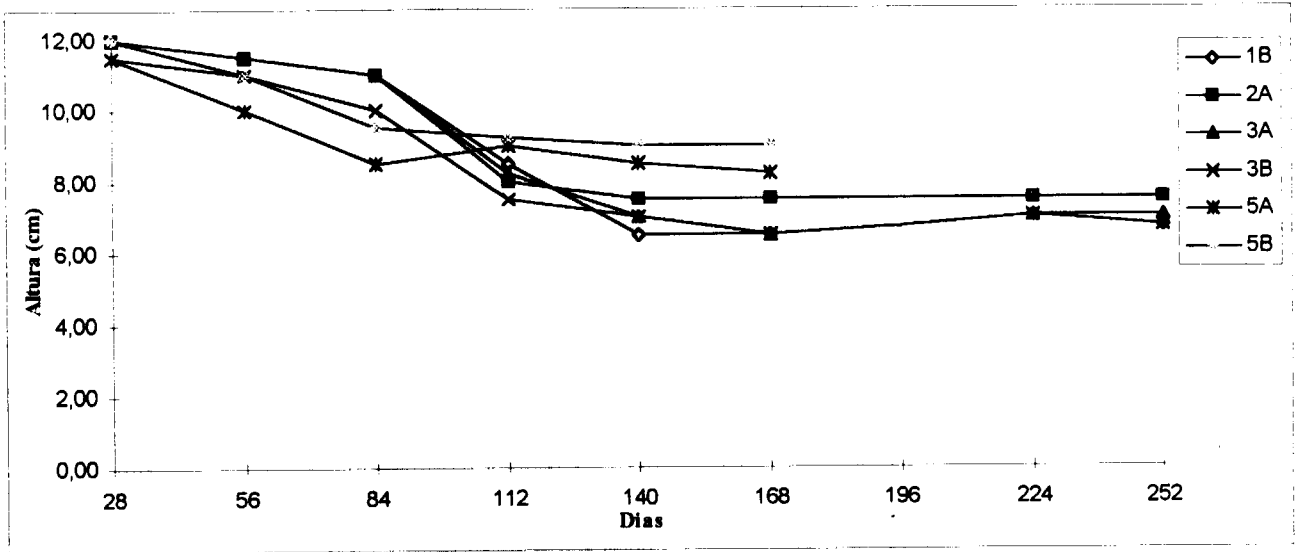


Figura 3.19 - Influência da quantidade de lamas adicionada no teor de crômio.

### 3.2 Humidade - Quantidade e Frequência de Adição de Água

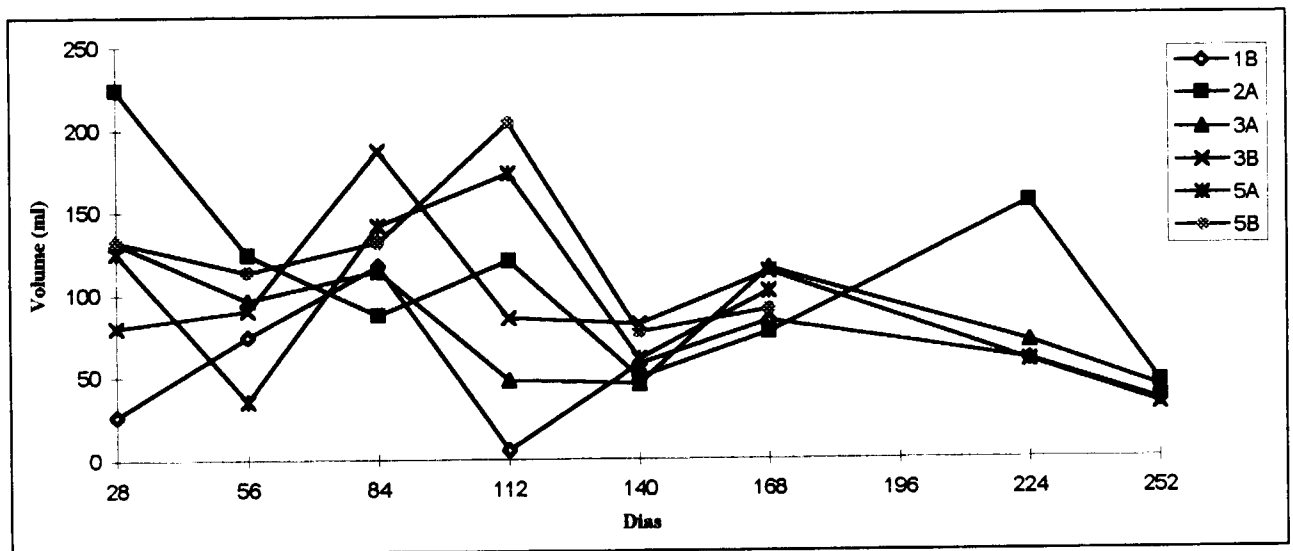
A influência da quantidade e frequência da adição de água na evolução da altura dos resíduos está representada na Figura 3.20. Em relação aos reactores montados em Novembro, esta influência não parece ser significativa. A análise do gráfico salienta uma diferença em relação aos aterros montados em Janeiro que não só apresentam alturas de resíduos ligeiramente superiores durante o período de estabilização como também o atingem mais cedo.

Esta evolução pode ser justificada pelos diferentes factores ambientais que se verificaram nos primeiros meses da experiência, nomeadamente diferenças de 20 °C que se deram nas temperaturas registadas entre os meses iniciais das montagens realizadas em Novembro e Janeiro. Estudos realizados por Raveh [19] mostram que aterros efectuados durante o Verão registam uma degradação mais rápida do que aterros cujos resíduos foram depositados durante o Inverno.



**Figura 3.20 - Influência da frequência de adição de água na altura dos resíduos.**

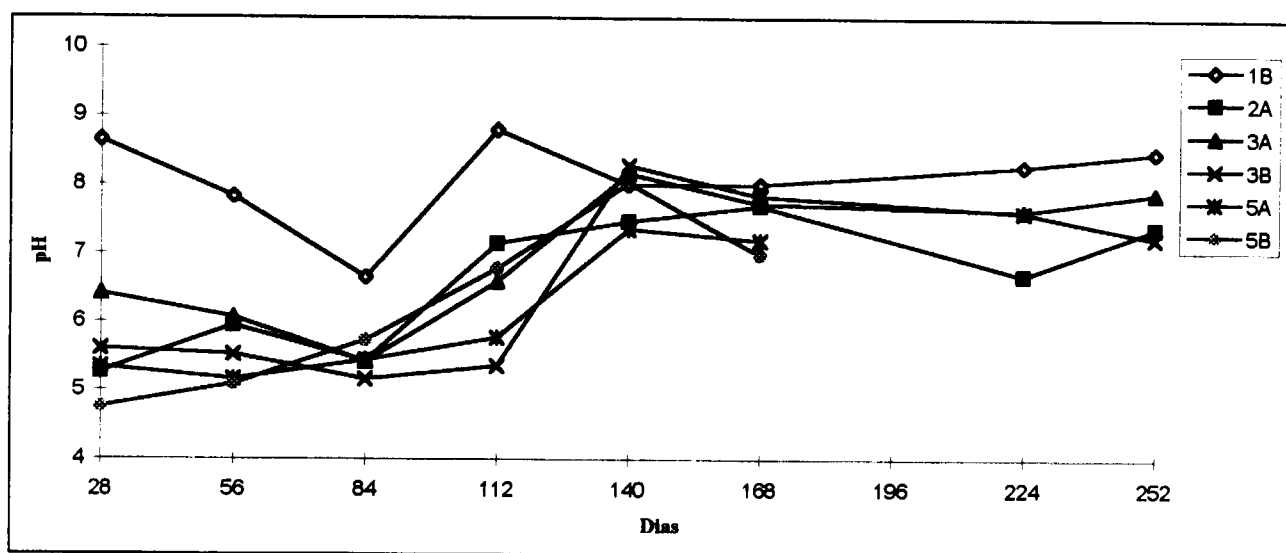
Na Figura 3.21 apresenta-se a evolução do volume de lixiviado, onde é detectada uma tendência semelhante entre os reactores onde não é feita adição de lamas, sendo a quantidade de lixiviado recolhida inferior nos reactores a que só é adicionada água uma vez por semana. Isto pode dever-se a uma maior evaporação, pois no momento da adição de água o solo encontra-se mais seco, sendo a penetração da água mais difícil. No entanto, nos reactores onde foram adicionadas lamas não parece existir uma tendência comum, sendo mais uma vez de referir que as diferenças mais significativas se verificam entre os reactores montados em Novembro e em Janeiro.



**Figura 3.21 - Influência da frequência de adição de água no volume de lixiviado.**

Com excepção do reactor onde não foram adicionadas lamas e onde só foi adicionada água uma vez por semana, o pH dos restantes reactores, Figura 3.22, tem um comportamento comum, iniciando com valores 4.75-6.5 e terminando entre 7.0-8.5. Este parâmetro parece confirmar que um aumento da frequência de adição de água tem um efeito semelhante ao da adição de lamas nos reactores regados somente uma vez por semana.

Este aspecto pode estar relacionado com uma melhor penetração de água no aterro, que vai ajudar ao desenvolvimento dos microorganismos, acelerando assim a decomposição dos resíduos. Quando já existe uma colónia de microorganismos, introduzida através da adição de lamas, a frequência de adição de água parece perder a sua relevância. Tudo leva a crer que uma boa molhagem dos resíduos seja muito importante no início da degradação.



**Figura 3.22 - Influência da frequência de adição de água no pH.**

A carência química de oxigénio, os sólidos totais e os sólidos voláteis totais, Figuras 3.23, 3.24 e 3.25, respectivamente, seguem mais uma vez uma exponencial negativa. Os valores iniciais dos reactores sem adição de lamas e regados 5 dias por semana são superiores, já o reactor sem lamas e regado semanalmente apresenta concentrações significativamente inferiores. Este factor está de acordo com a análise feita para o pH, cuja melhor molhagem inicial dos resíduos parece promover um desenvolvimento dos microorganismos e consequentemente acelerar a decomposição.

Entre os reactores com adição lamas é de salientar que as concentrações têm um comportamento semelhante e independente da frequência de adição de água. Os valores iniciais destes reactores são inferiores ao 3B e ao 5B, parecendo indicar que a presença inicial de um inóculo pode de certa forma inibir o desenvolvimento dos microorganismos existentes inicialmente no aterro e que parecem ter um papel mais efectivo na decomposição, quando as condições de humidade são mais favoráveis ao seu desenvolvimento.

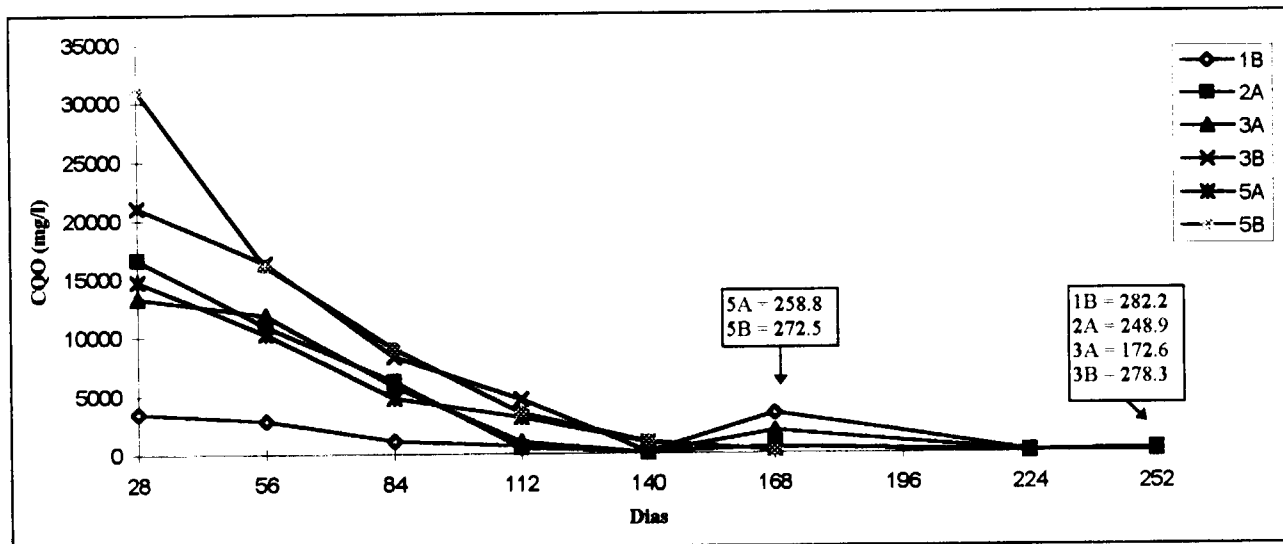


Figura 3.23 - Influência da frequência de adição de água no teor de carência química de oxigênio.

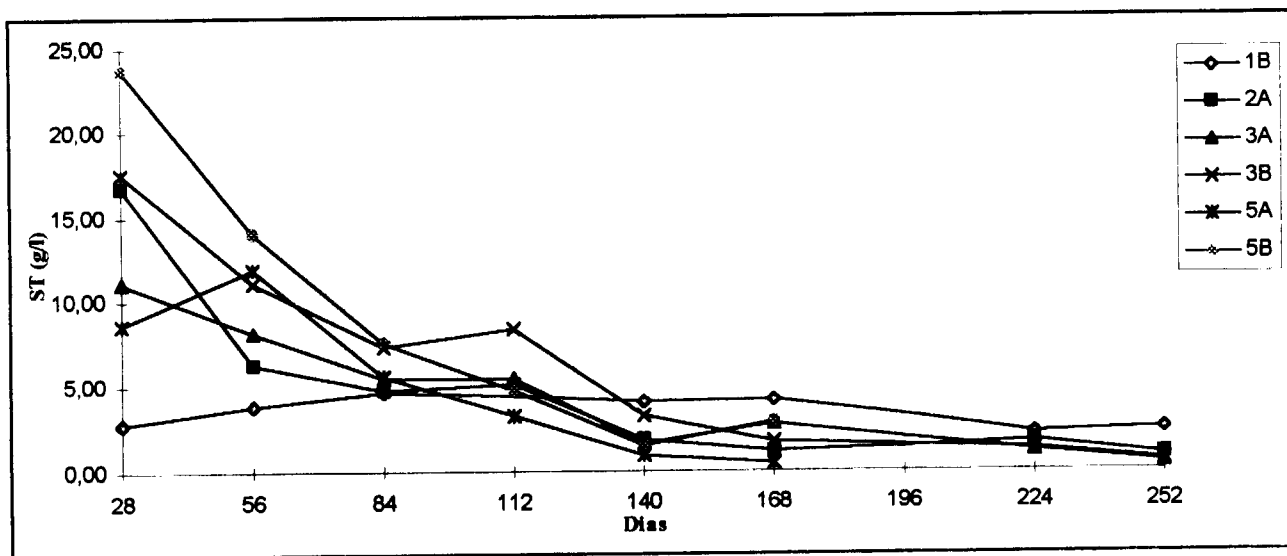


Figura 3.24 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos totais.

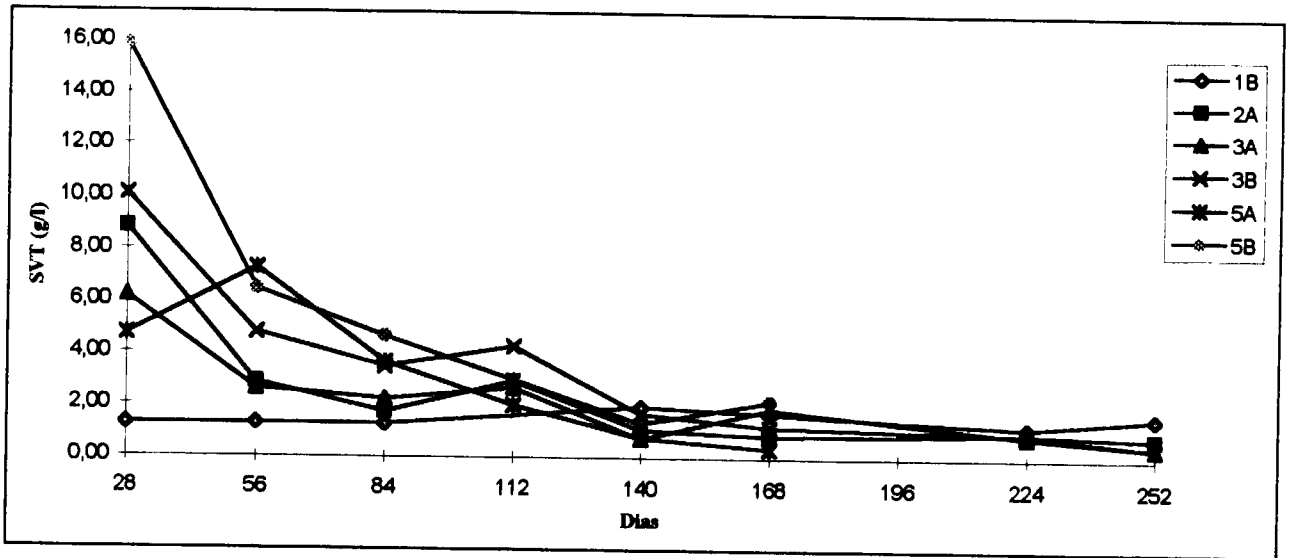


Figura 3.25 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos voláteis totais.

Não parece possível estabelecer uma relação entre a frequência de adição de água e a presença de lamas na análise da evolução do teor de sólidos suspensos totais (Figura 3.26) e sólidos suspensos voláteis (Figura 3.27), pois verificaram-se valores muito próximos em todos os reactores.

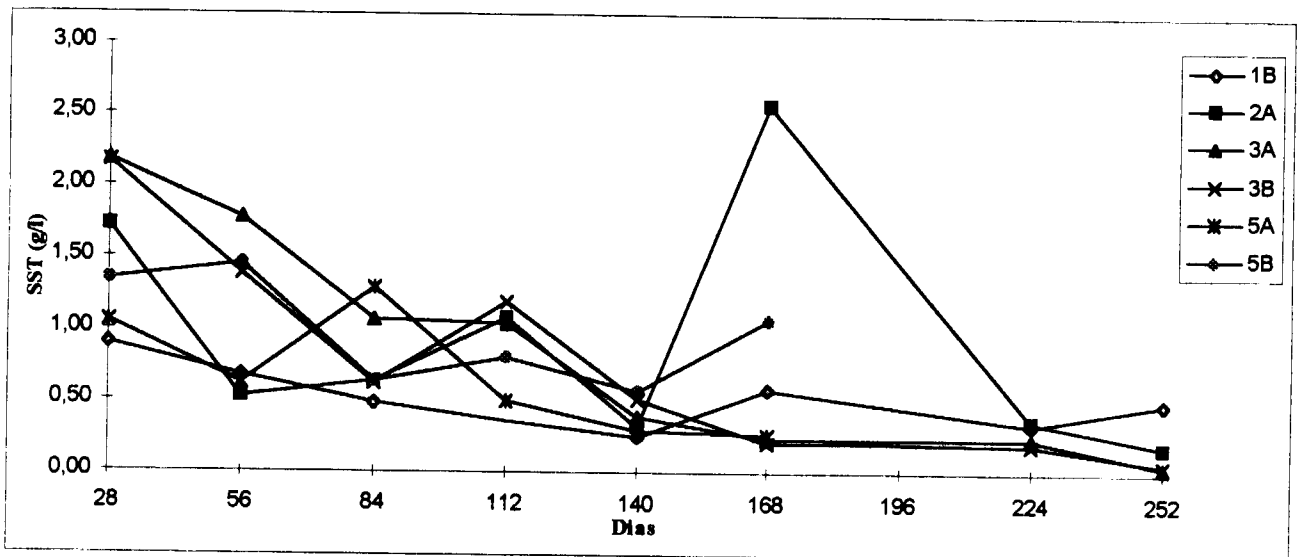


Figura 3.26 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos suspensos totais.

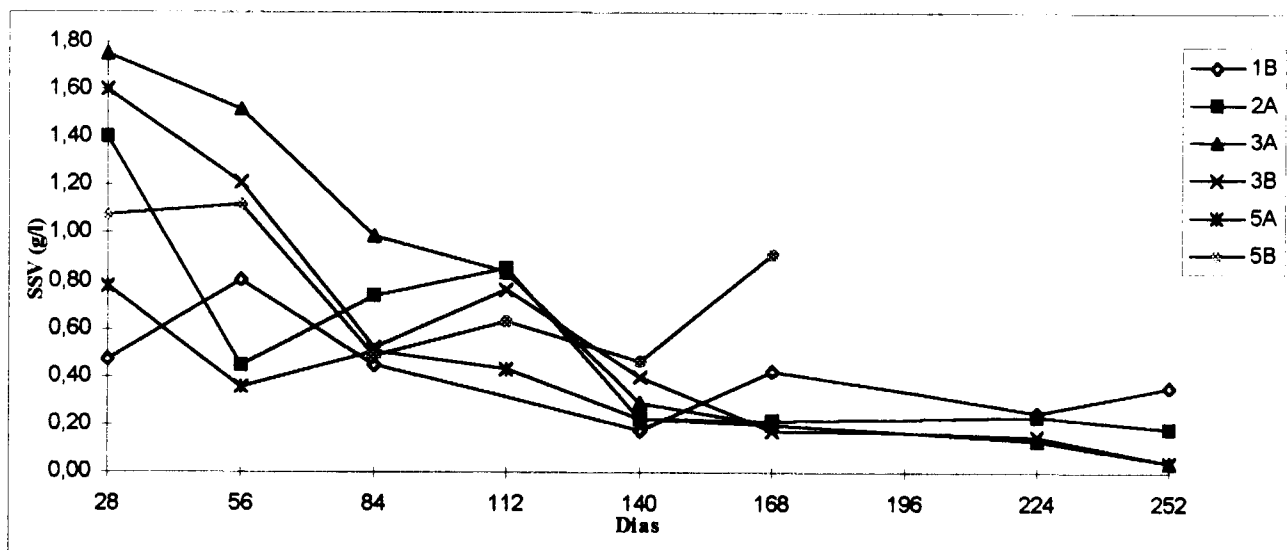
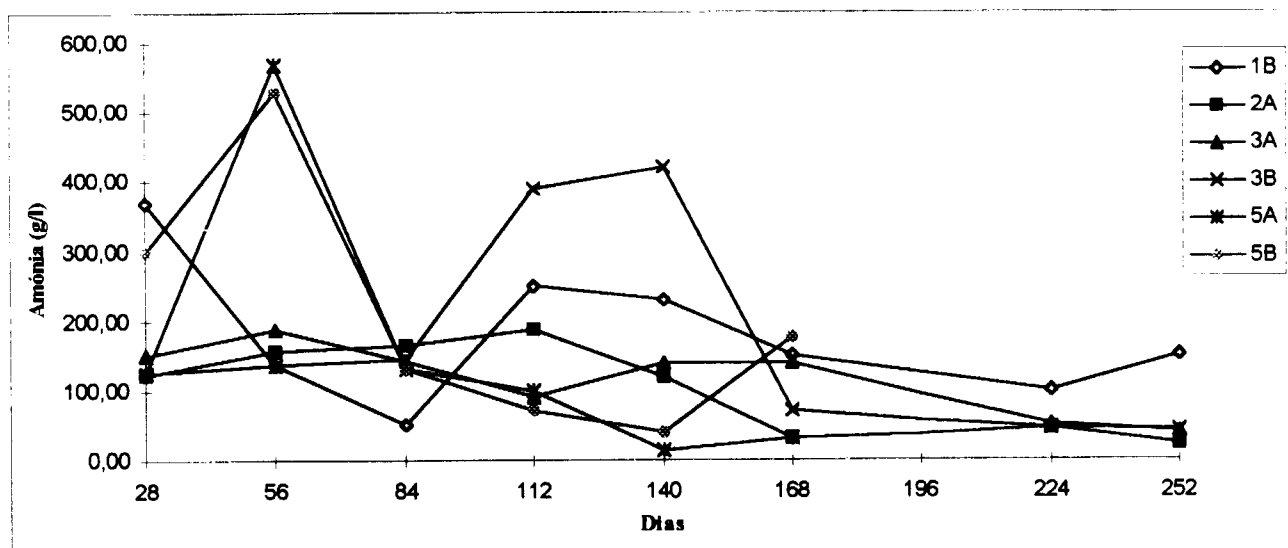


Figura 3.27 - Influência da frequência de adição de água no teor de sólidos suspensos voláteis.

Também na concentração de amónia, Figura 3.27, os reactores com maior frequência de adição de água, montados em Janeiro, apresentam um comportamento idêntico, independentemente da presença ou não de lamas, e bastante diferente dos reactores montados em Novembro. Este factor parece realçar a importância da temperatura ambiente inicial para o bom desenvolvimento dos microorganismos.

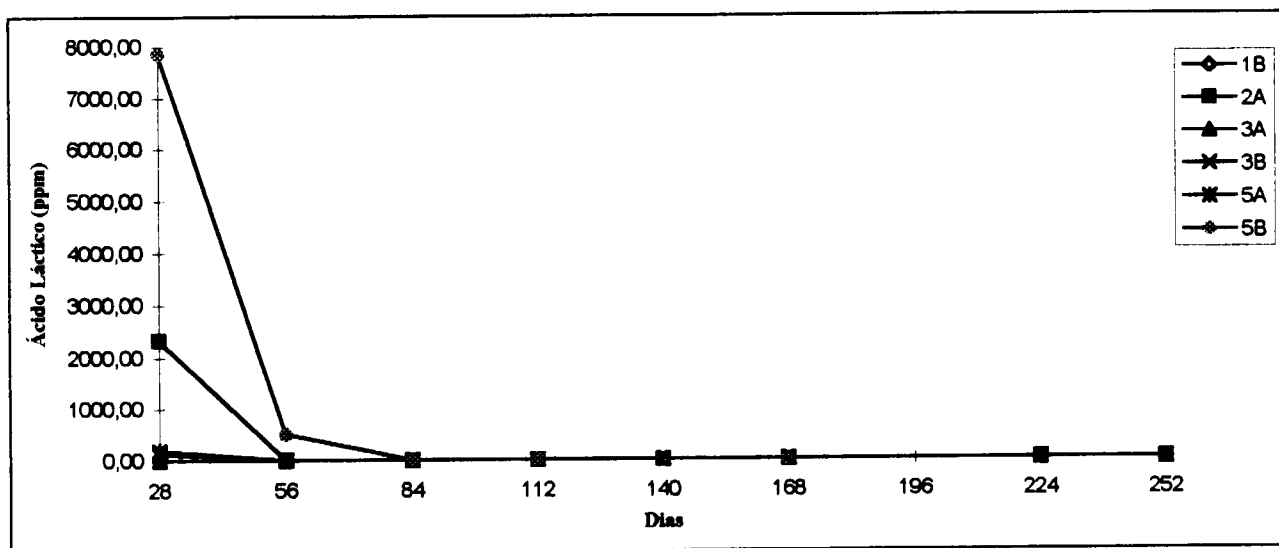
A frequência de adição de água parece mais uma vez não influenciar os reactores onde foi feita adição de lamas, pois os reactores 2A e 3A têm um comportamento muito idêntico.

Já nos reactores onde não houve adição de lamas, o teor de amónia indica ter havido maior degradação quando a adição de água foi mais frequente.



**Figura 3.28 - Influência da frequência de adição de água no teor de amônia.**

O ácido láctico, Figura 3.29, apresenta concentrações iniciais muito elevadas no reactor sem lamas e regado 5 dias por semana montado em Janeiro, aparecendo também no reactor 2A, conforme já foi referido. Esta ocorrência só poderá ser explicada pelo factor temperatura ambiente inicial, não sendo, curiosamente seguida pelo reactor contendo lamas, podendo este último reactor estar mais avançado no processo de degradação. Lembra-se que a primeira extracção de lixiviado ocorreu ao fim de 28 dias.



**Figura 3.29 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido láctico.**

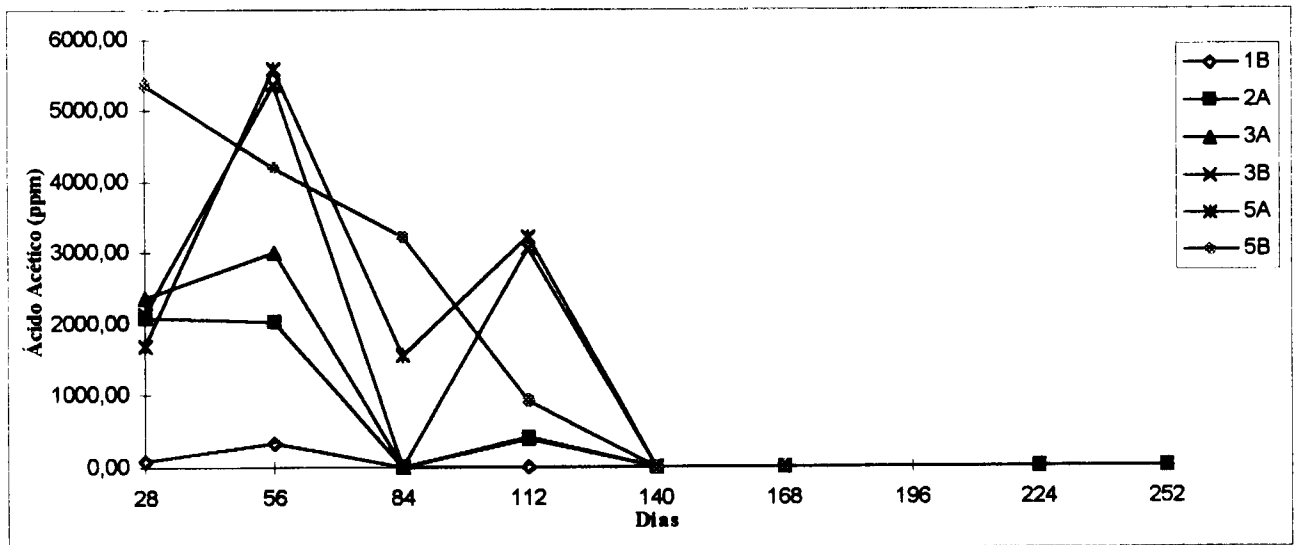
O ácido acético, Figura 3.30, parece apresentar uma tendência de evolução comum nos reactores montados em Novembro. Nestes parece verificar-se uma maior decomposição no reactor com lamas e onde a água é adicionada com maior frequência, seguido do reactor com lamas mas com menor frequência de rega e por fim do reactor sem lamas e com adição semanal de água. Isto indica mais uma vez que a frequência de adição de água não parece ser muito relevante nos reactores que contêm lamas.

O reactor com lamas montado em Janeiro, tem uma concentração muito superior e muito semelhante ao reactor sem lamas mas regado semanalmente montado em Novembro. Este ultimo parece demonstrar que na formação deste ácido a frequência de rega tem uma maior importância que a adição de lamas.

Contudo, mais uma vez, nos reactores montados em Janeiro não parece existir qualquer relação entre si ou com os demais reactores.

O ácido propiônico, Figura 3.31, parece ter uma evolução semelhante, com excepção da tendência do reactor 3B, podendo-se explicar este facto pela grande conversão dos restantes ácidos em ácido acético.

É ainda de salientar as concentrações elevadas de ácidos no início dos ensaios, que justificam o pH baixo comum a todos os reactores.



**Figura 3.30 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido acético.**

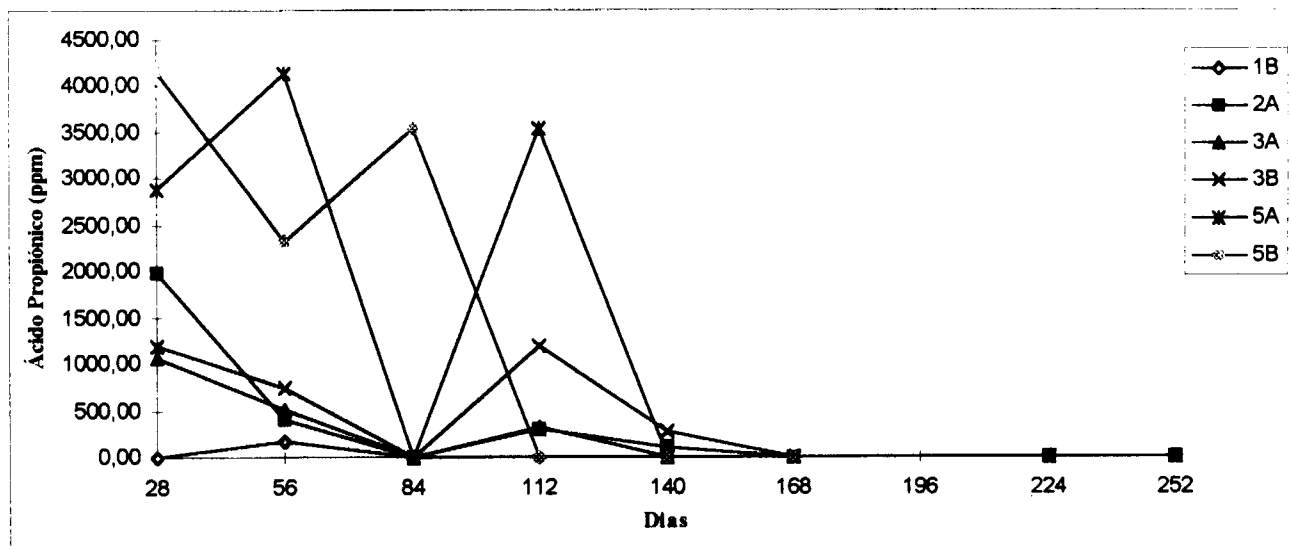


Figura 3.31 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido propiônico.

O ácido iso-butírico, Figura 3.32, apresenta um comportamento atípico, enquanto o n-butírico, Figura 3.33, surge com concentrações idênticas em todos os reatores contendo lamas, sendo a sua concentração superior nos reatores regados com maior frequência.

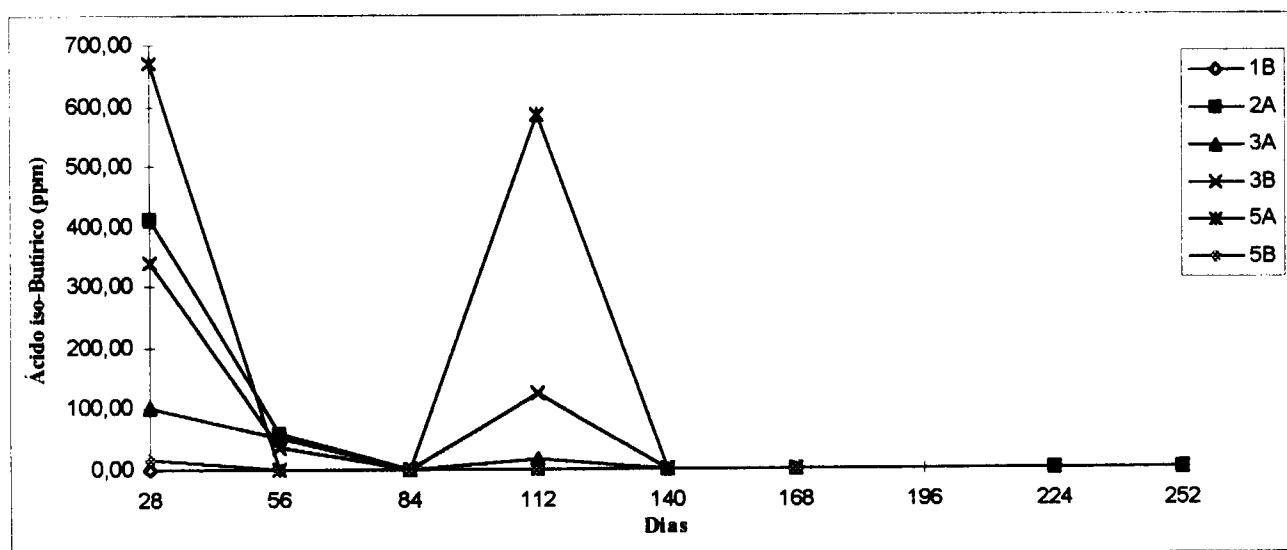


Figura 3.32 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido iso-butírico.

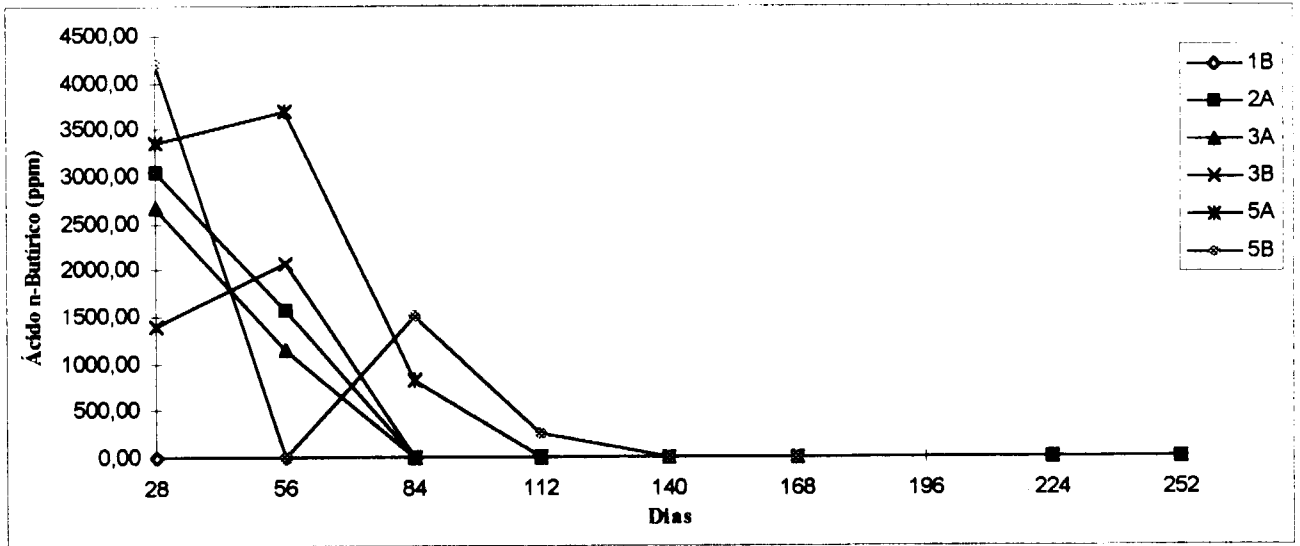


Figura 3.33 - Influência da frequência de adição de água no teor de ácido n-butírico.

Na evolução da concentração de ferro (Figura 3.34), é de salientar a proximidade dos valores nos reatores montados em condições idênticas cujo único factor de diferenciação é a presença / ausência de lamas, podendo-se assim agrupar em pares e parecendo demonstrar que para este parâmetro o factor de variação com menor importância é a adição de lamas. Tanto as temperaturas ambientais iniciais como a frequência de adição de água, aparentam ser mais significativas.

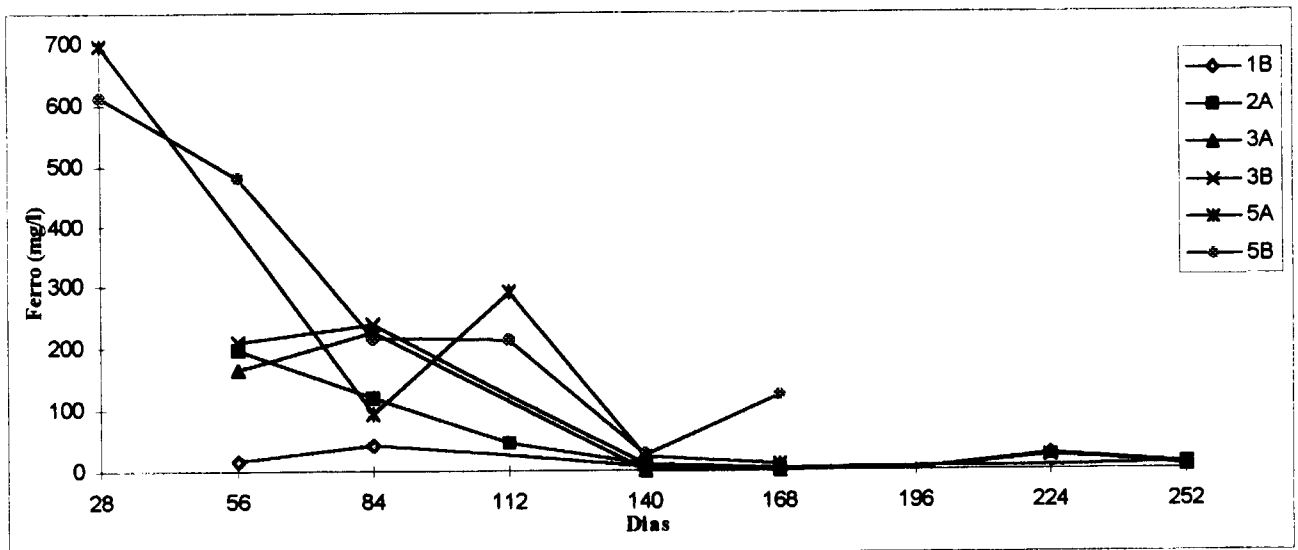


Figura 3.34 - Influência da frequência de adição de água no teor de ferro.

Os teores de zinco, Figura 3.35, são muito próximos em todos os reactores não parecendo ser influenciados pelos factores aqui experimentados, sendo de realçar que, tal como se verificou no ferro, a adição de lamas não parece ser relevante. O mesmo parece acontecer com o alumínio (Figura 3.36) cujo único factor de relevo é a aparente tendência crescente de concentrações no reactor 1B, sugerindo que se encontra num estado de evolução mais atrasado em relação aos demais reactores que já se encontram numa fase de estabilização. Isto poderá ser explicado pelo facto dos valores do pH inicial serem menos ácidos, sendo nesta fase a solubilização deste metal menor.

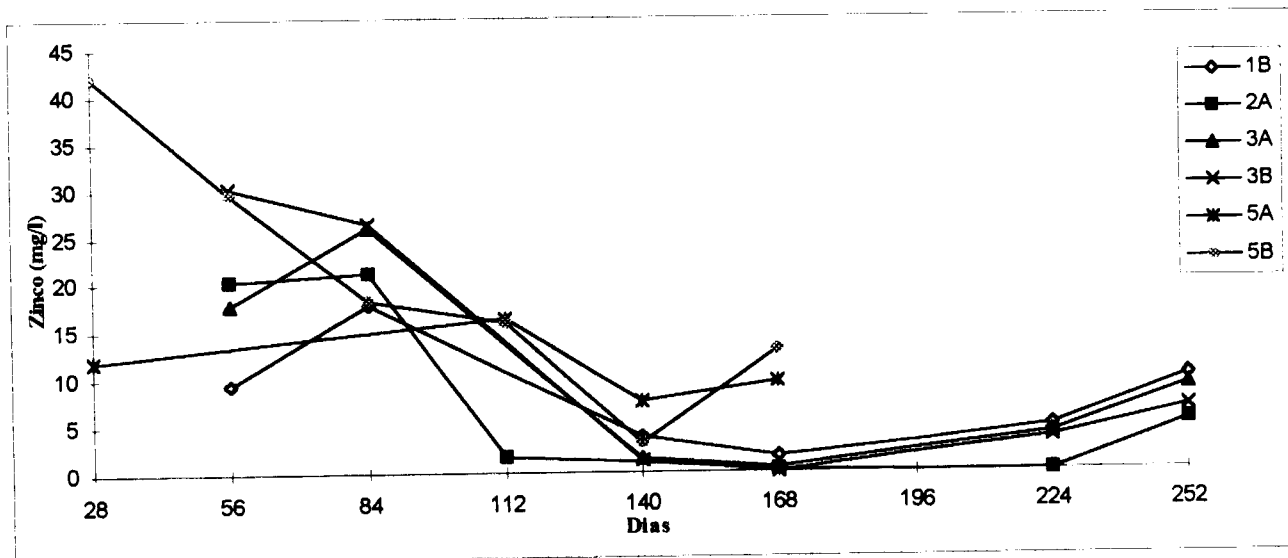


Figura 3.35 - Influência da frequência de adição de água no teor de zinco.

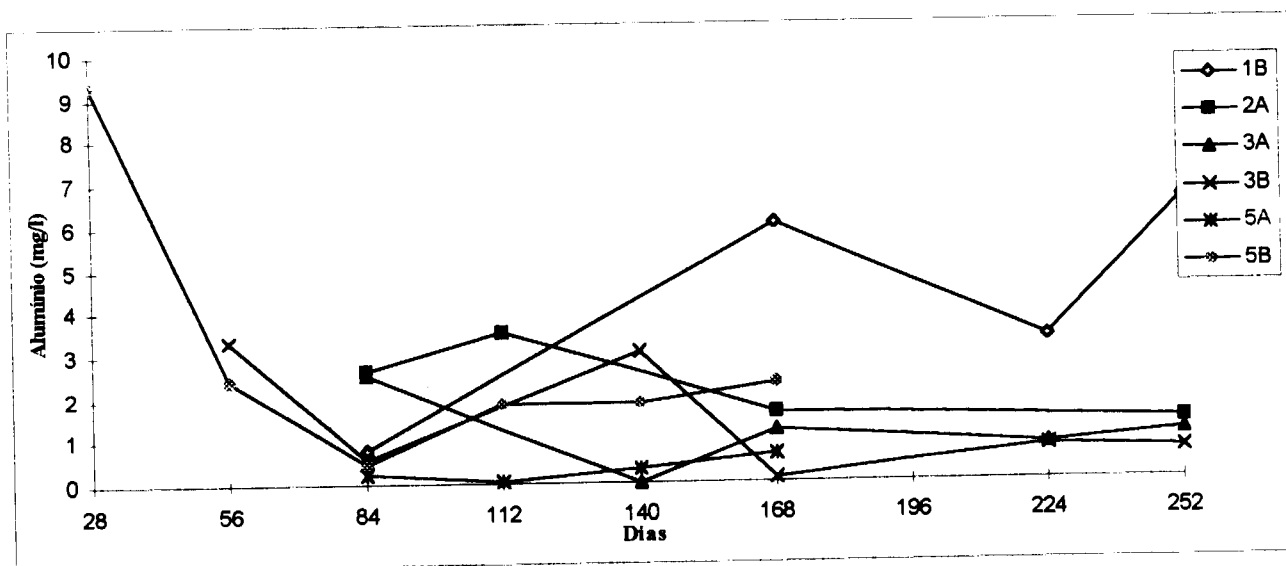
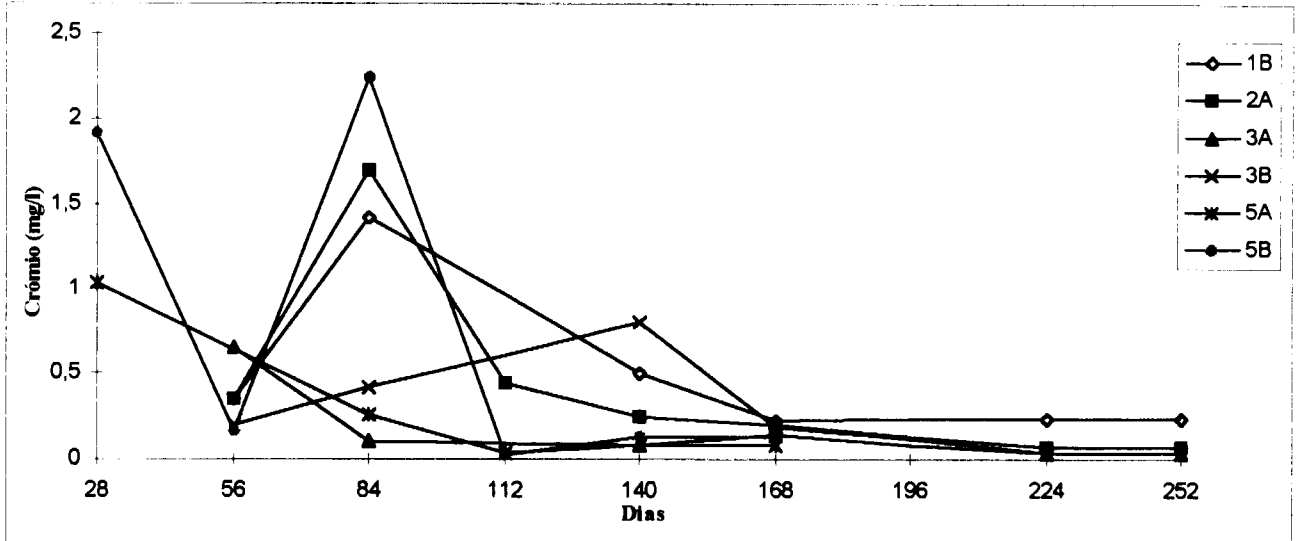


Figura 3.36 - Influência da frequência de adição de água no teor de alumínio.

A evolução das concentrações de crómio (Figura 3.36), não parece apresentar um padrão que possa ser explicado pelos factores aqui experimentados.



**Figura 3.37 - Influência da frequência de adição de água no teor de crómio.**

### 3.3 Tipo de Solo de Cobertura

Uma cobertura de terra comum ou de argila, Figura 3.38, parece não ter qualquer influência na perda de fracção orgânica nos aterros onde não foram adicionadas lamas, pois ao longo de todo o ensaio os valores de ambos os reactores são quase coincidentes.

A diminuição na altura dos resíduos no reactor coberto com argila e onde foram adicionadas lamas, é inicialmente mais rápida, estabilizando por isso muito rapidamente. Isto pode ser explicado pela maior capacidade isolante da cobertura, diminuindo a evaporação, ficando assim maior quantidade de água disponível para ser utilizada pelos microorganismos no seu processo inicial de desenvolvimento e de degradação dos resíduos.

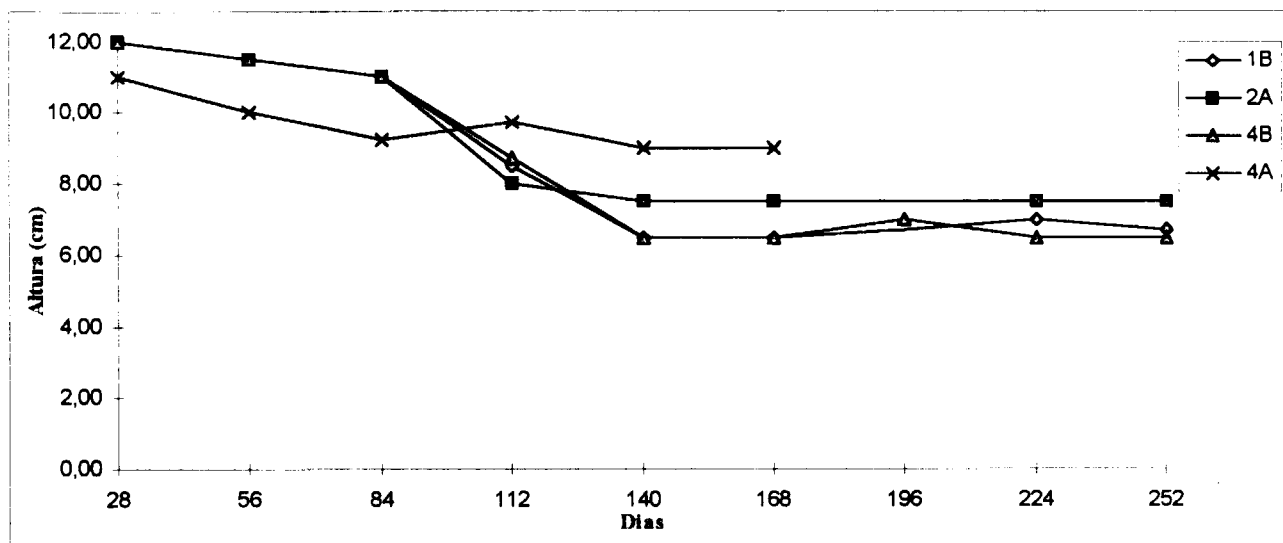


Figura 3.38 - Influência do tipo de solo de cobertura na altura de resíduos.

A Figura 3.39 permite verificar que o volume dos lixiviados dos reactores sem lamas é idêntico, estando os valores detectados próximos dos do reactor com lamas e coberto com terra. Parece assim, evidenciar-se que a conjugação destes factores não tem um efeito diferencial neste parâmetro.

O reactor coberto com argila e com adição de lamas tem uma tendência crescente, este resultado parece indicar uma interacção entre a argila e os microorganismos presentes nas lamas, cujo efeito provoca uma retenção da água no reactor impedindo a formação de lixiviado no início da experiência, deixando de se verificar com a evolução do processo. Este factor pode ter provocado a menor redução de altura de resíduos registada na Figura 3.38.

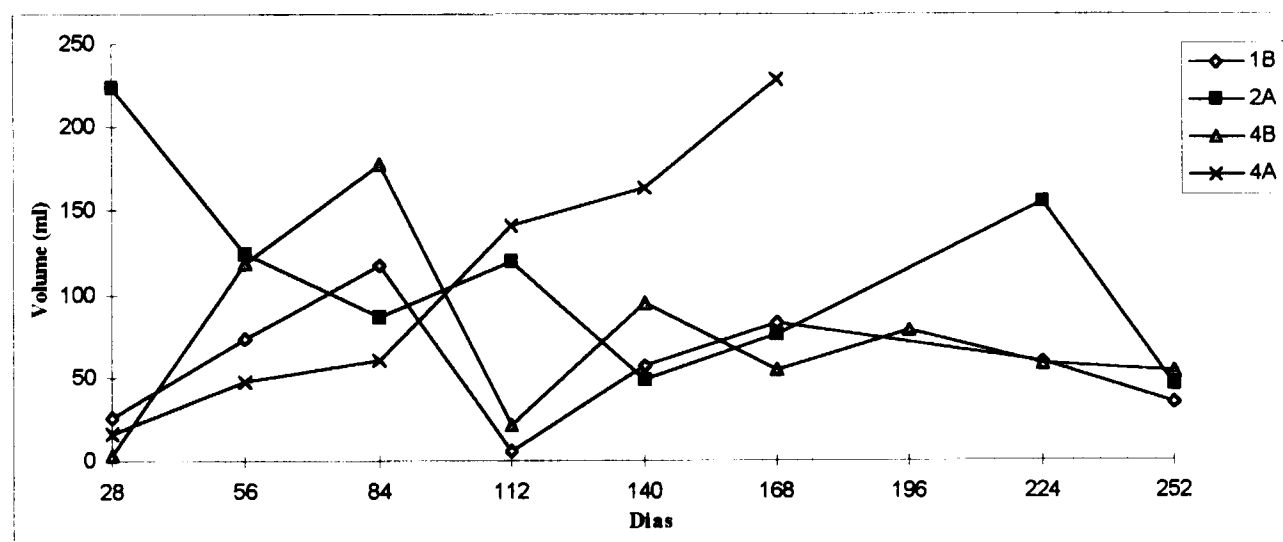
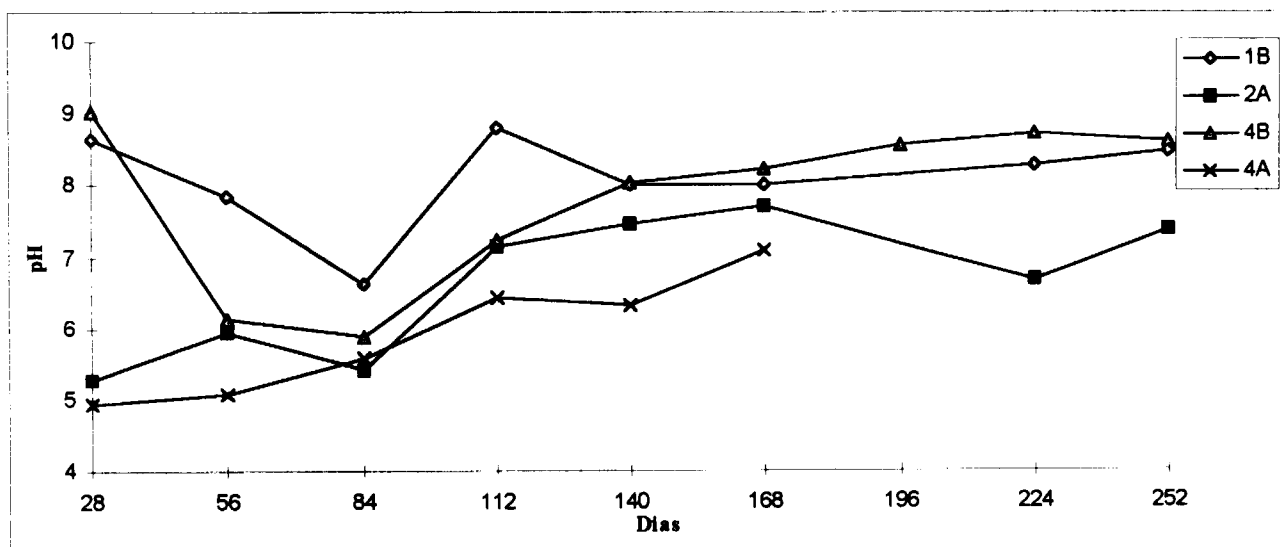


Figura 3.39 - Influência do tipo de solo de cobertura no volume de lixiviado.

Não se registaram grandes diferenças nos valores de pH, Figura 3.40, entre os reactores cobertos com terra e com argila. A influência deste factor parece ser maior entre os 56 e os 112 nos reactores onde não foram adicionadas lamas e no final dos ensaios entre estes e os reactores com lamas.

O reactor que contém lamas e tem uma cobertura de argila, apresenta valores de pH ligeiramente inferiores, indicando uma maior decomposição inicial em relação aos demais reactores. Este facto poderá ser explicado não só pelo facto de a argila ser mais impermeável do que a terra, sendo mais eficaz na prevenção da evaporação, pelo que a humidade disponível para os microorganismos é superior, mas também por este tipo de cobertura ser uma barreira mais eficaz à passagem dos ácidos orgânicos voláteis para a atmosfera. Pode-se ainda verificar um prolongamento da fase acidogénica neste reactor o que poderá ser explicado pela acumulação dos ácidos orgânicos voláteis dentro do aterro, a qual é prejudicial ao desenvolvimento dos microorganismos metanogénicos. Este efeito negativo da presença de ácidos no aterro foi detectado por Qasim *et al.* [80] nas suas experiências com aterros simulados.

É ainda de salientar, que este efeito também se verifica no reactor 4B, embora em menor amplitude, talvez devido à ausência do inóculo. No entanto, parece ser o suficiente para aproximar este reactor do reactor contendo lamas e tendo terra por cobertura.



**Figura 3.40 - Influência do tipo de solo de cobertura no pH.**

O comportamento da CQO, sólidos totais e sólidos voláteis totais, Figuras 3.41, 3.42 e 3.43, respectivamente, mostram uma tendência que o pH já fazia prever, com o reactor 4A a apresentar uma grande decomposição inicial com consequentes teores elevados destes três parâmetros. Estas constatações poderão ser explicadas pelos motivos anteriormente descritos.

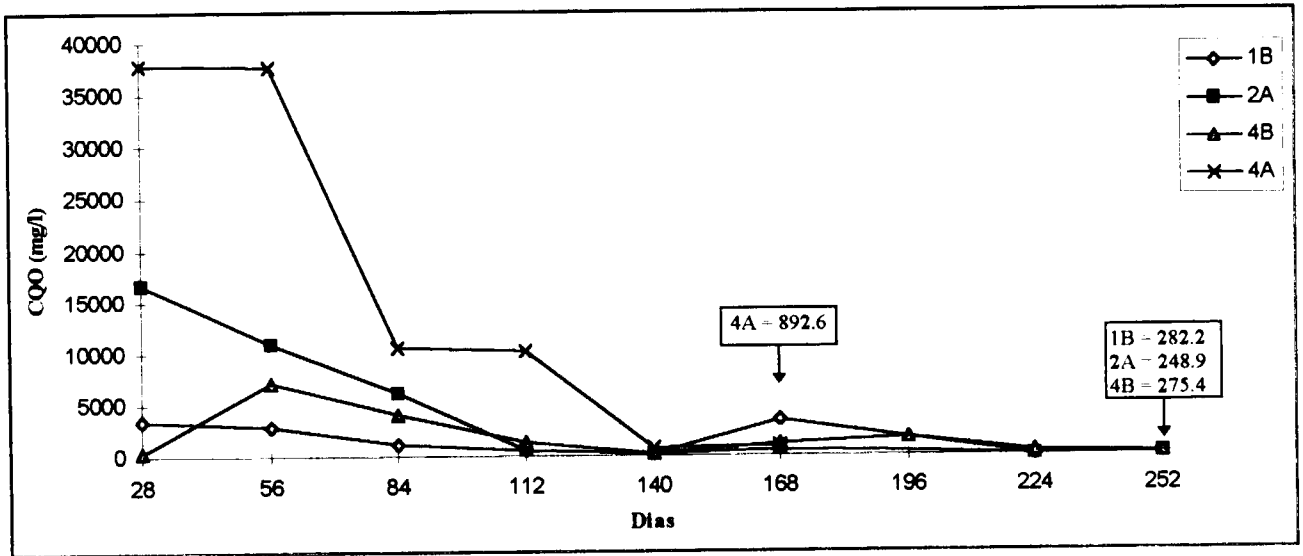


Figura 3.41 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de carência química de oxigênio.

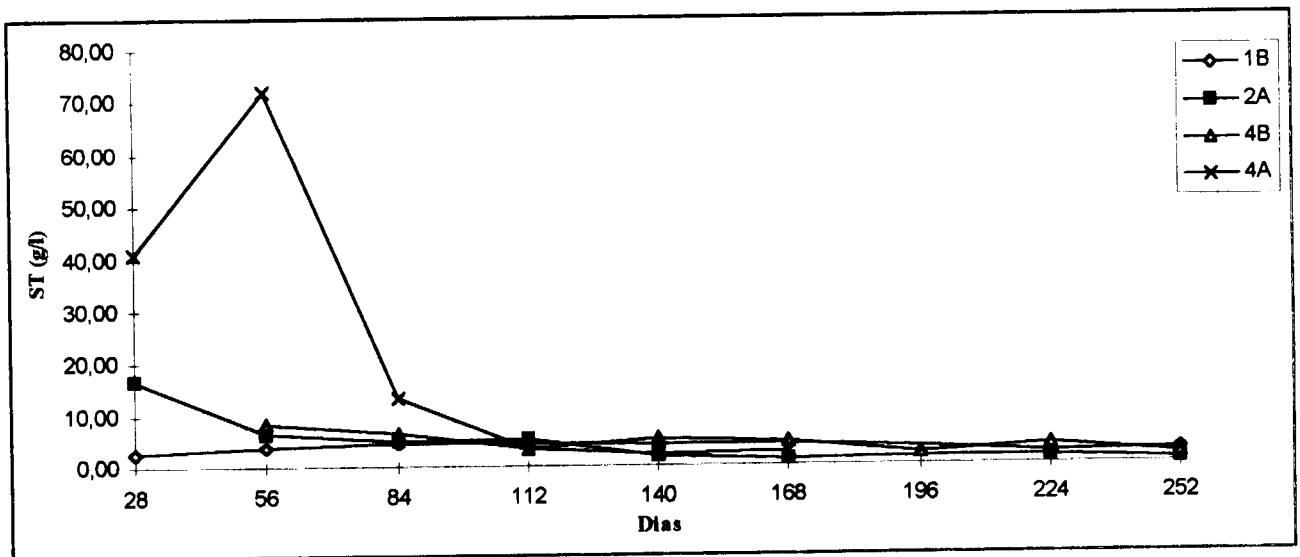
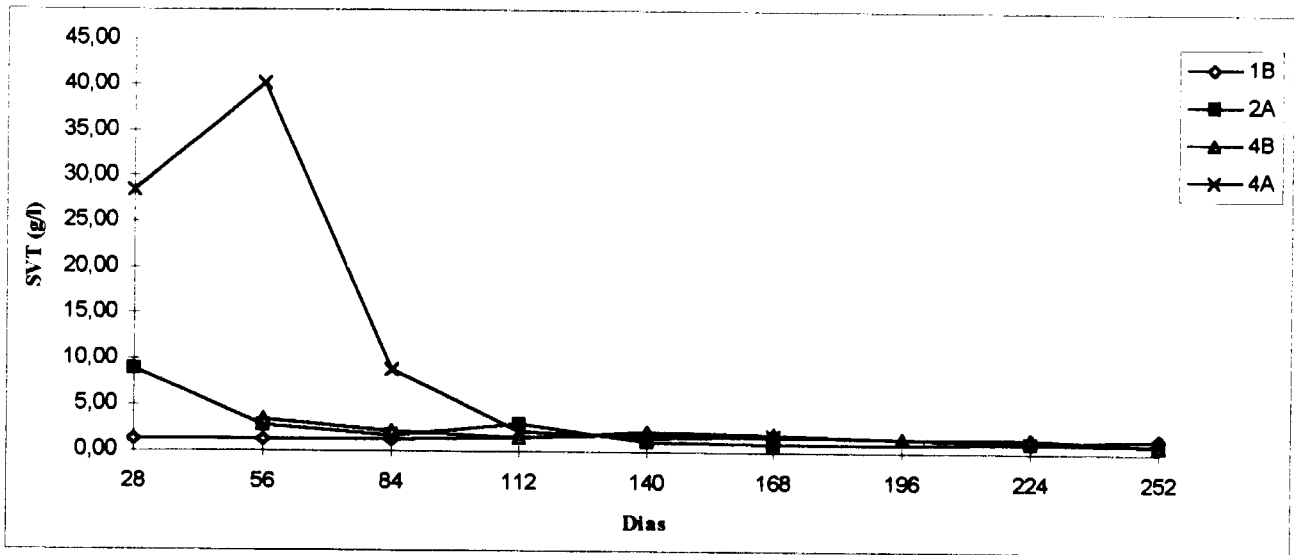
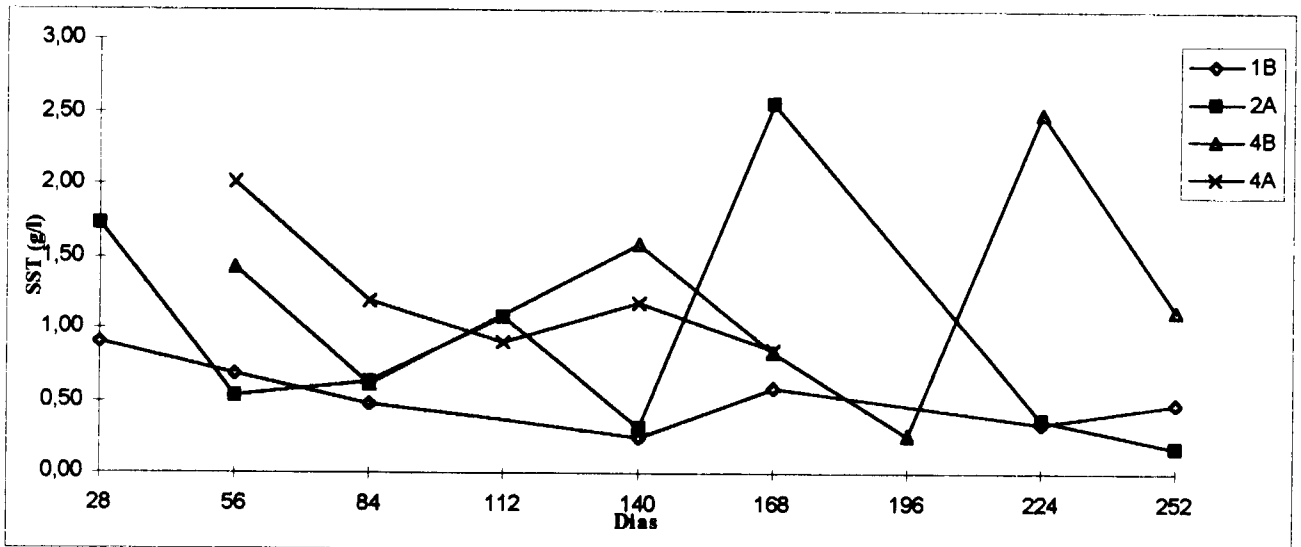


Figura 3.42 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos totais.



**Figura 3.43 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos voláteis totais.**

A leitura das Figuras 3.44 e 3.45 não parece permitir encontrar influência dos factores experimentados na evolução das concentrações de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis, respectivamente.



**Figura 3.44 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos suspensos totais.**

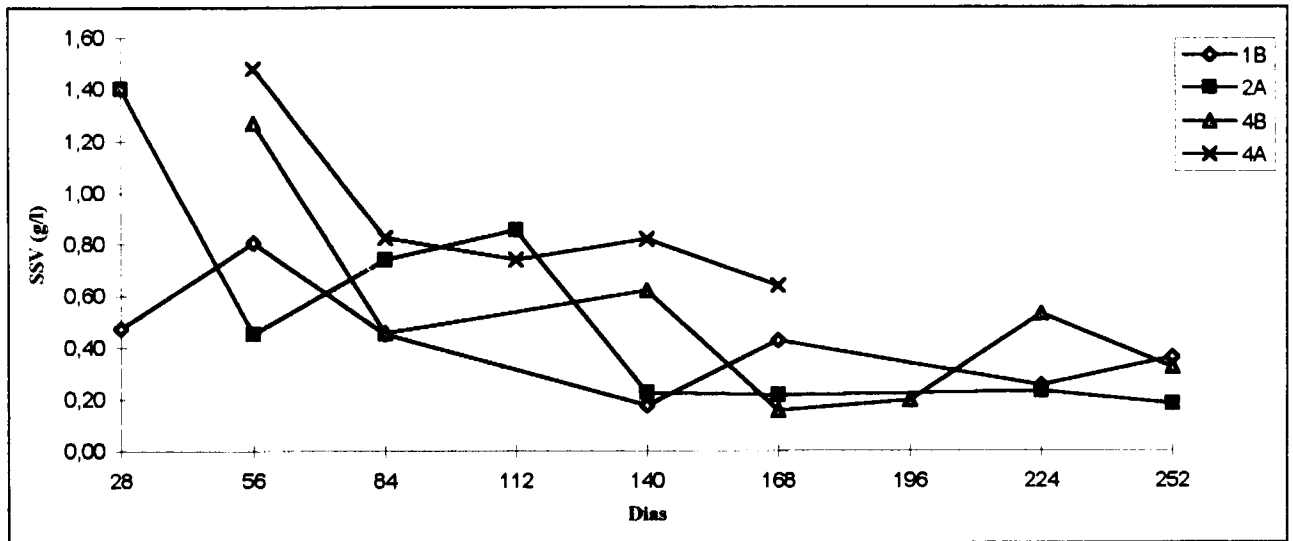


Figura 3.45 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de sólidos suspensos voláteis.

Os reactores sem adição de lamas têm comportamentos próximos no que respeita à concentração em amónia, Figura 3.46, principalmente na primeira extracção podendo evidenciar uma menor incorporação da amónia por parte nos microorganismos. No entanto, não parece existir uma grande variação entre as concentrações de todos os reactores, isto pode indicar que a grande influência evidenciada em parâmetros como a CQO, sólidos totais e voláteis, não se regista em relação à amónia.

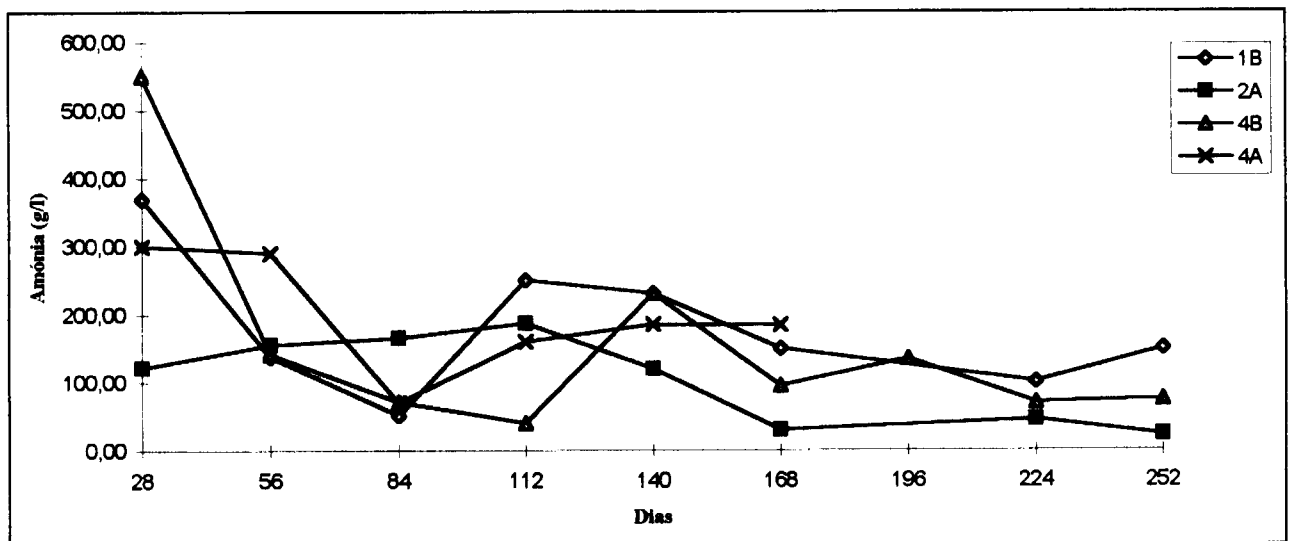
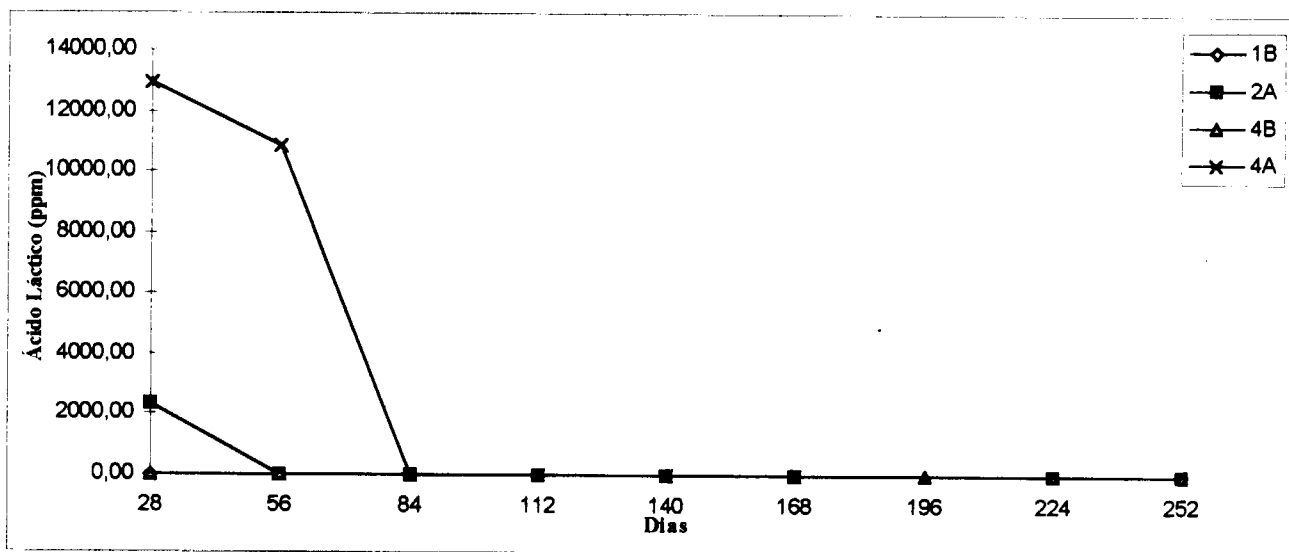
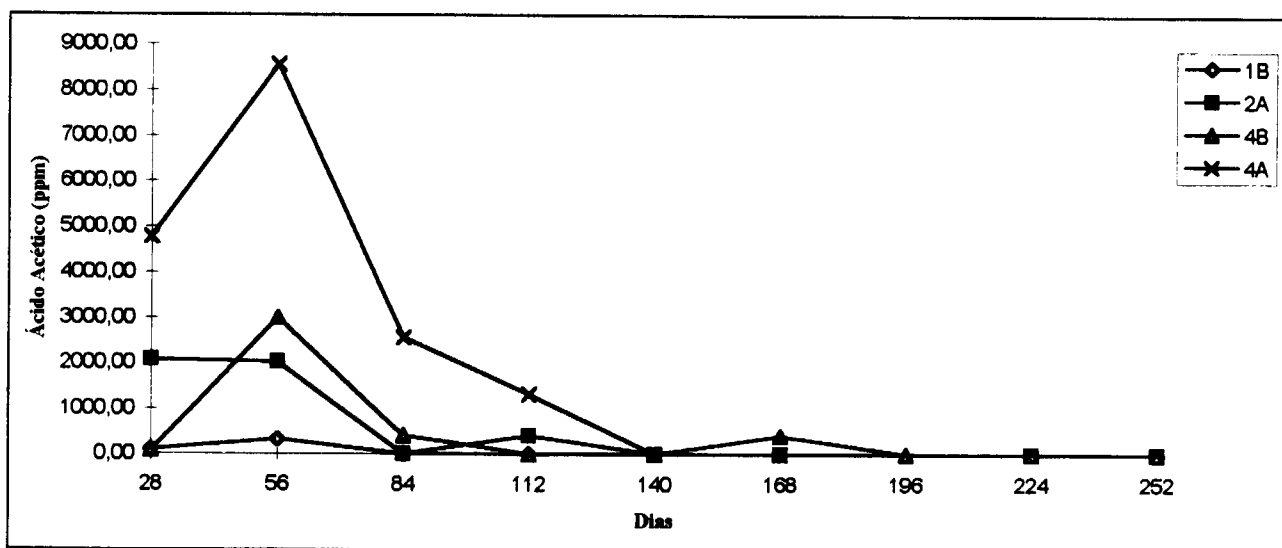


Figura 3.46 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de amónia.

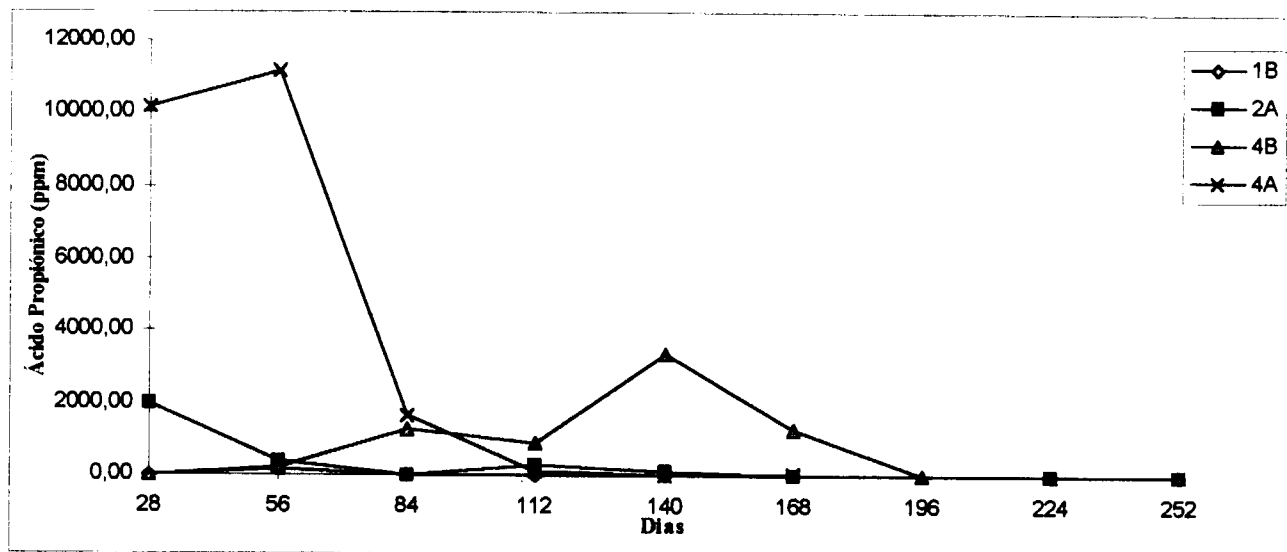
Uma análise dos gráficos dos ácidos orgânicos voláteis, nomeadamente o ácido láctico (Figura 3.47), o ácido acético (Figura 3.48), o ácido propiónico (Figura 3.49) e o ácido n-butírico (Figura 3.51), revela um comportamento concordante com o anteriormente referido para o pH, CQO, sólidos suspensos e totais. Pelo que as mesmas justificativas parecem ser aplicáveis.



**Figura 3.47 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido láctico.**

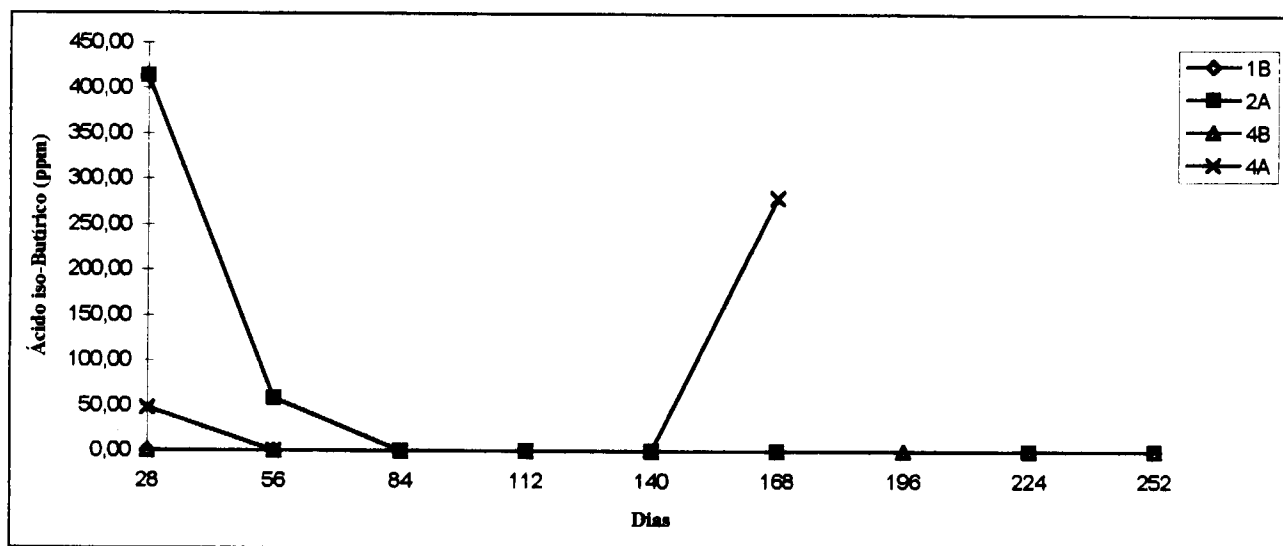


**Figura 3.48 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido acético.**



**Figura 3.49 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido propiônico.**

As concentrações de ácido iso-butírico (Figura 3.50) só são detectadas nos reactores onde houve adição de lamas, sendo significativamente superiores no reactor com cobertura de terra. Isto poderá indicar o atraso deste reactor, em relação ao que tem argila como cobertura.



**Figura 3.50 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido iso-butírico.**



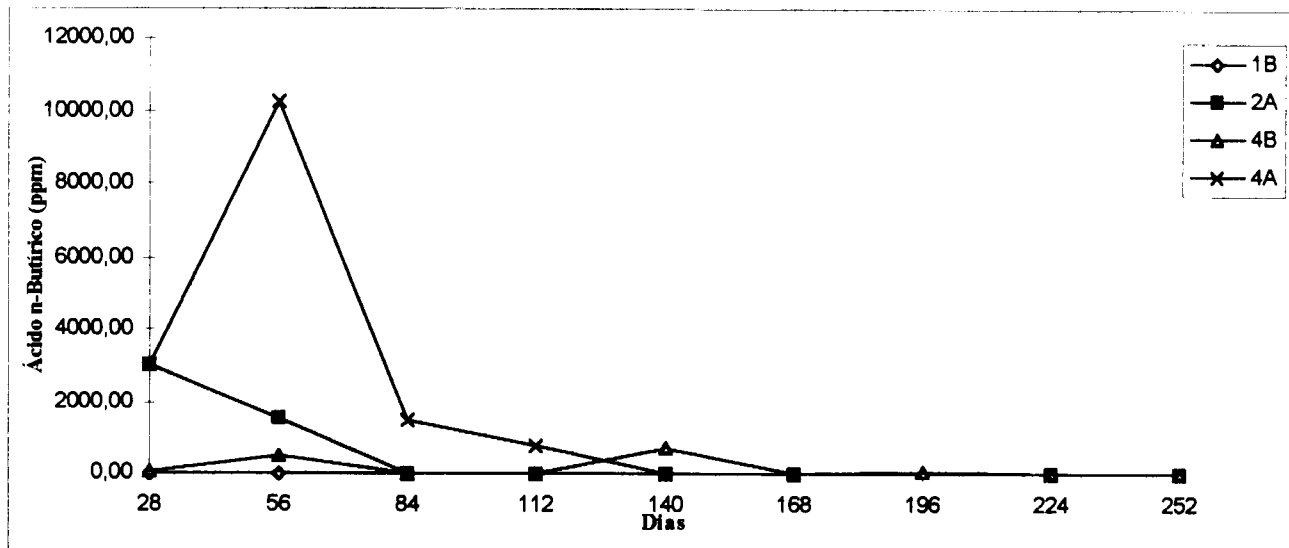


Figura 3.51 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ácido n-butírico.

Em relação aos metais pesados cujas concentrações foram medidas, o ferro (Figura 3.52), o zinco (Figura 3.35), o alumínio (Figura 3.54) e o crómio (Figura 3.55), e dada a proximidade dos valores detectados, o único factor de realce parece serem as suas concentrações iniciais elevadas, coincidentes com o pH ácido nos reactores, o que promove a solubilização destes metais.

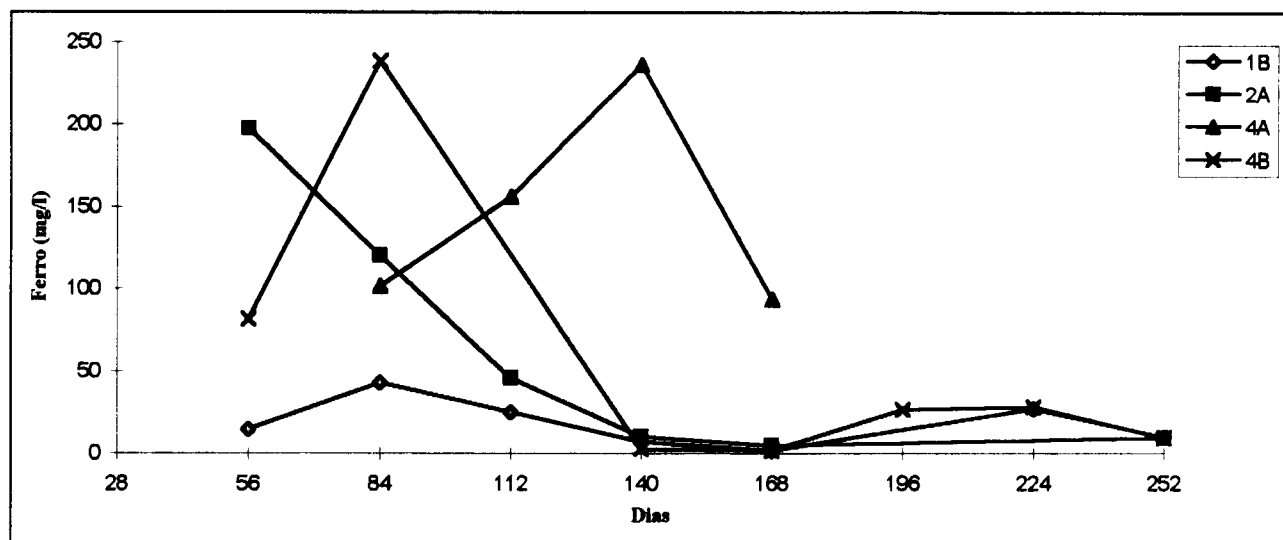


Figura 3.52 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de ferro.

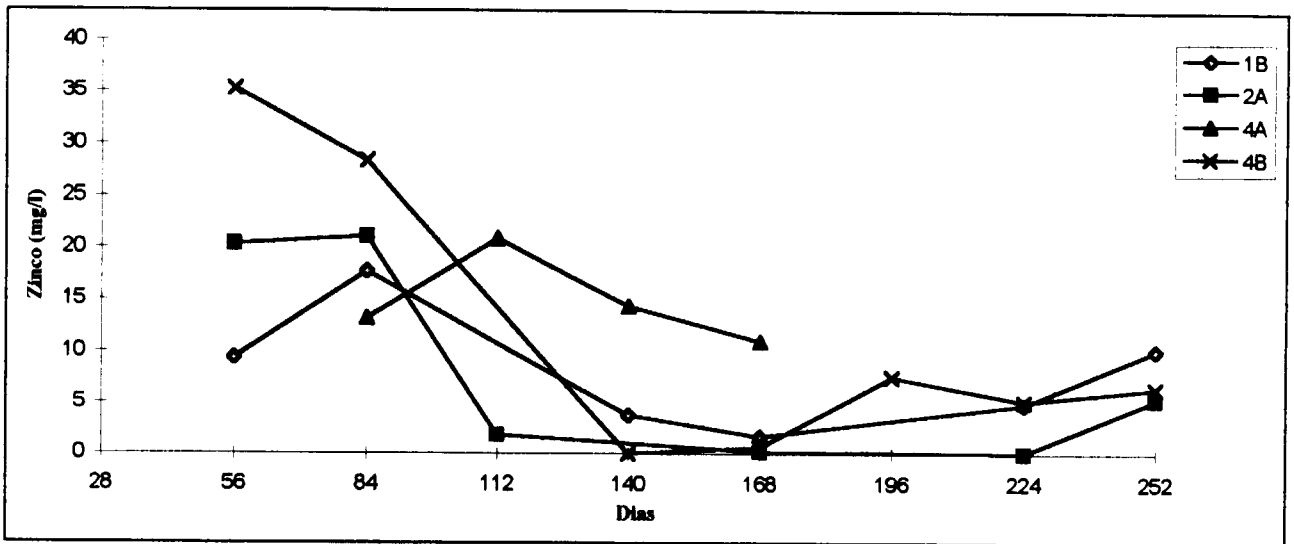


Figura 3.53 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de zinco.

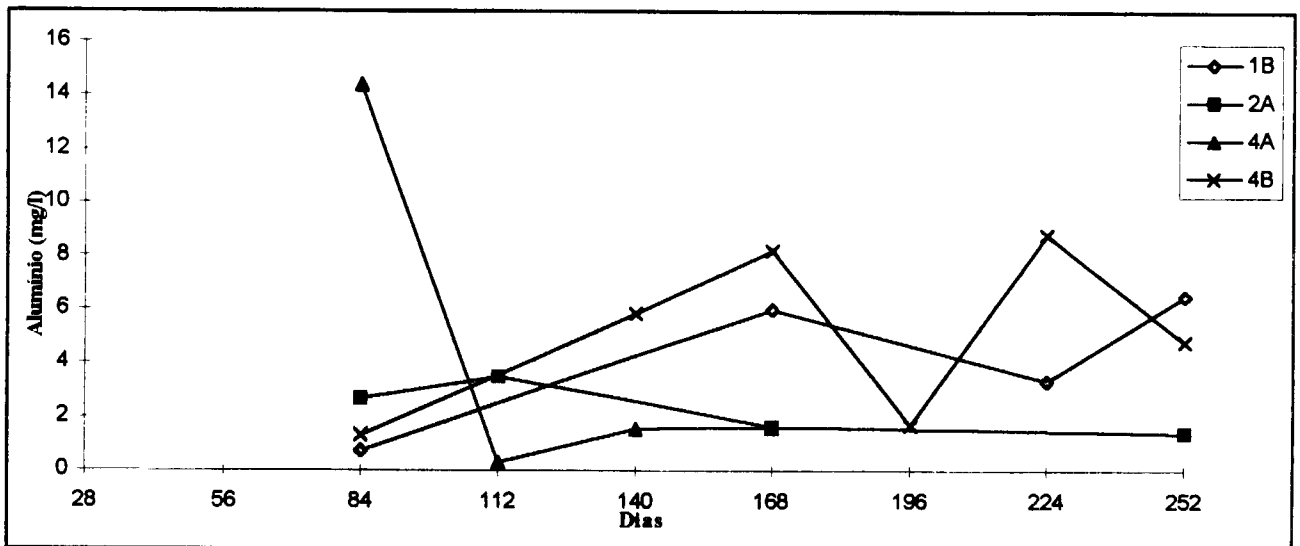


Figura 3.54 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de alumínio.

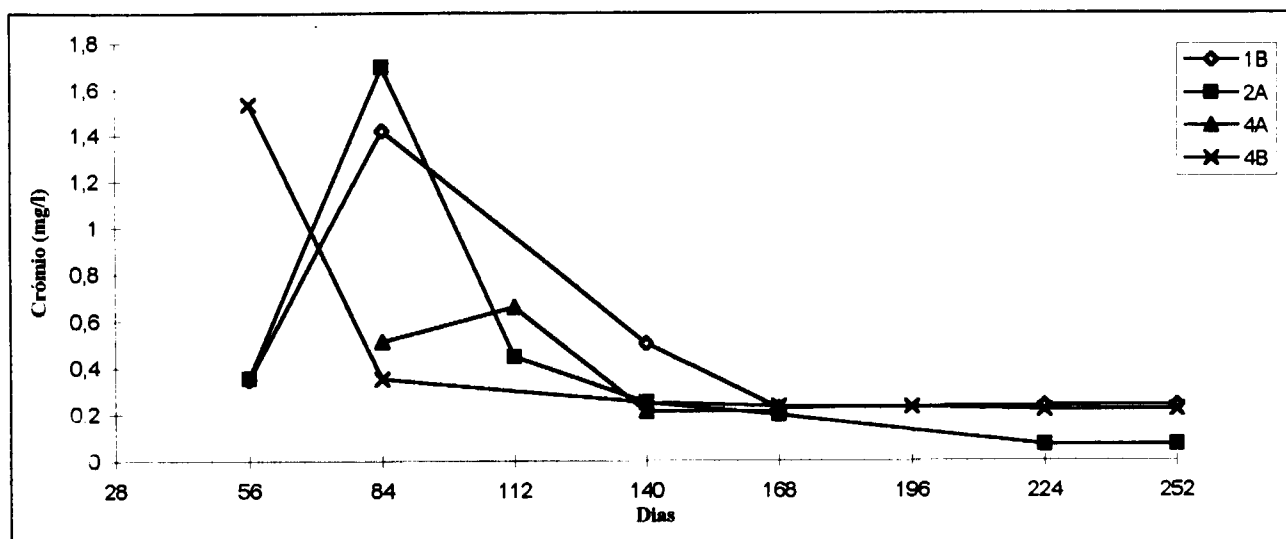


Figura 3.55 - Influência do tipo de solo de cobertura no teor de crômio.

### 3.4 Temperatura

O estudo da influência da temperatura na evolução da altura dos resíduos, Figura 3.56, revela uma maior diminuição inicial do reactor que se encontra uma temperatura inferior, 35 °C, em relação aos reactores que se encontravam num banho a 55 °C.

Esta evolução poderá ser justificada pelo facto de que nas fases iniciais do processo de decomposição (Fase II e III da figura 1.5), os microorganismos que promovem a biodegradação são mesófilos, sendo o seu desenvolvimento favorecido pela temperatura do banho a 35 °C.

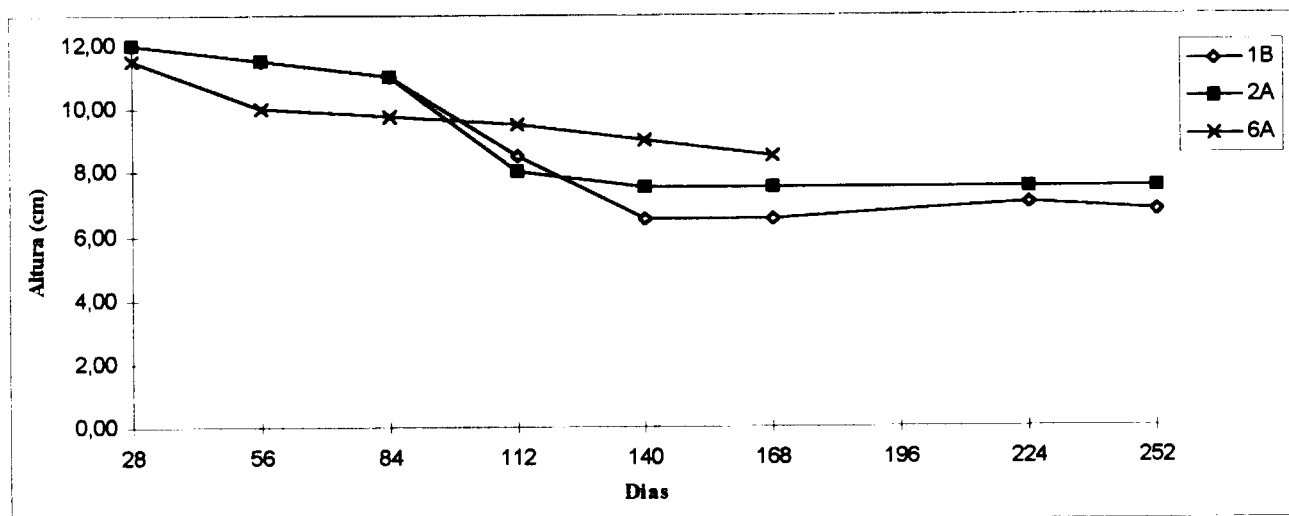


Figura 3.56 - Influência da temperatura na altura dos resíduos.

O reactor montado a 35 °C apresenta um crescimento contínuo do volume de lixiviado, não seguindo portanto a evolução dos restantes reactores com características idênticas, conforme se pode verificar na Figura 3.57. Tal como se detectou nos ensaios de estudo do tipo de cobertura, este facto só poderá ser justificado por uma retenção de água provocada pela actividade das bactérias mesófilas cujo efeito se irá diluindo com o tempo. Mais uma vez a estabilização da altura dos resíduos num patamar superior no reactor 6A poderá ser explicada pela retenção de água.

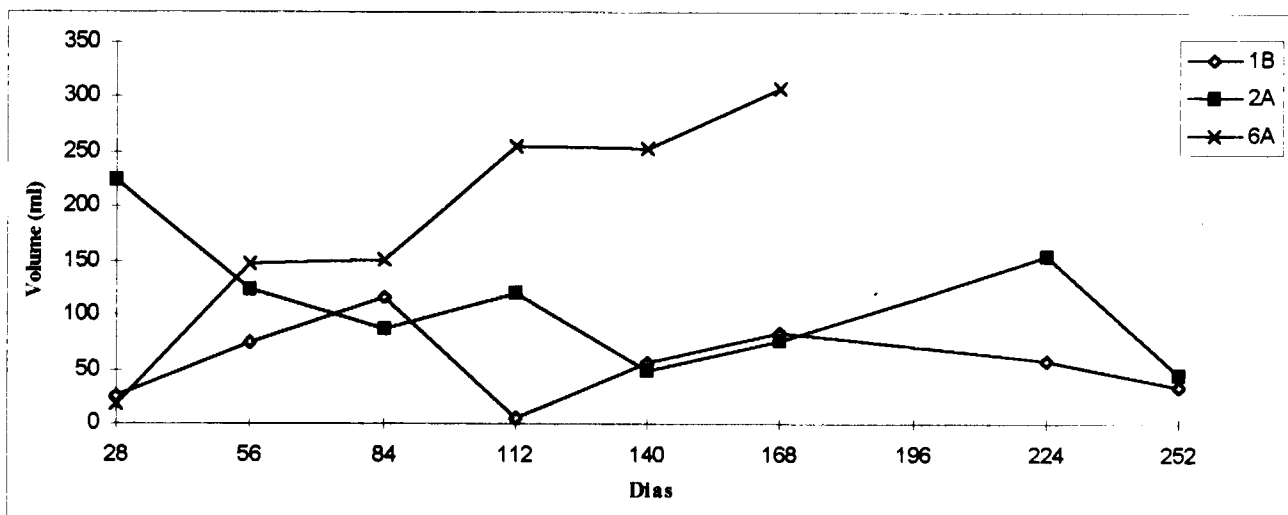


Figura 3.57 - Influência da temperatura no volume de lixiviados.

Uma análise do gráfico de evolução do pH, Figura 3.58, mostra uma quase coincidência de valores entre os reactores onde foram adicionadas lamas, não parecendo o factor temperatura ter qualquer influência.

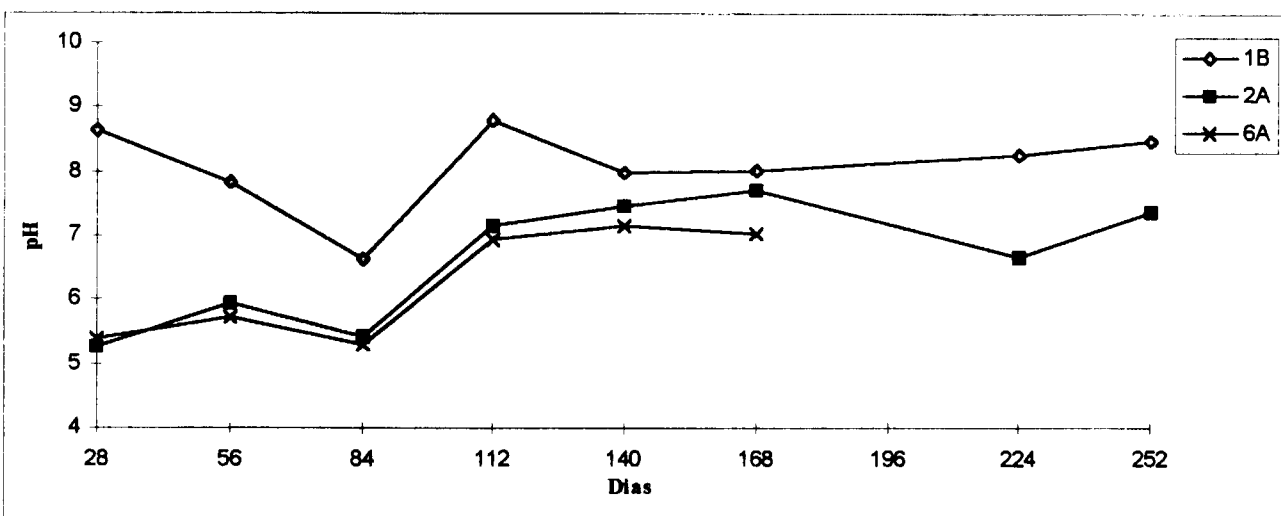
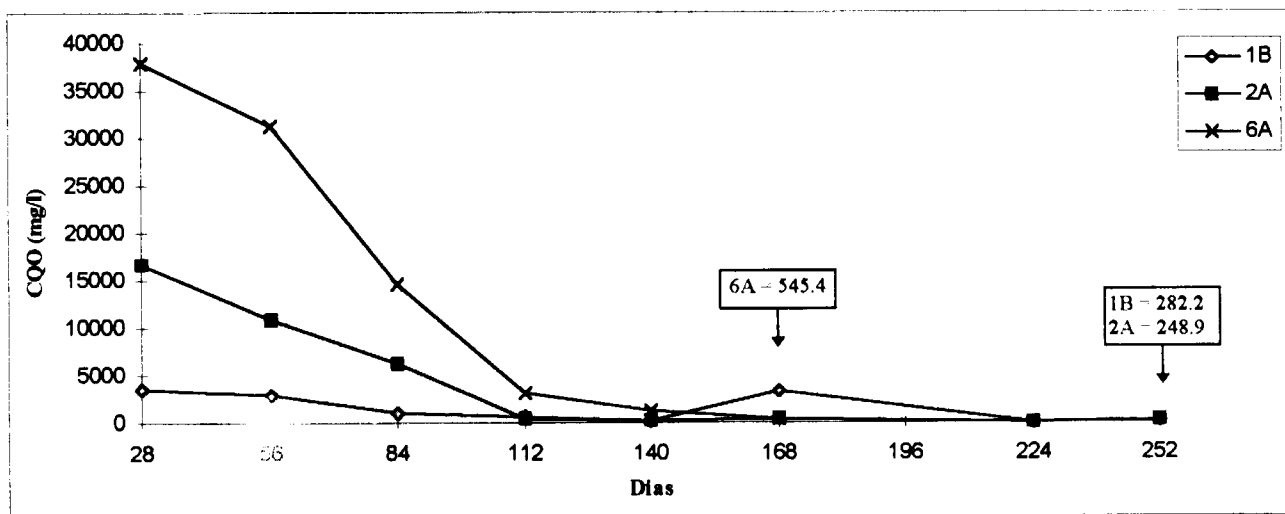


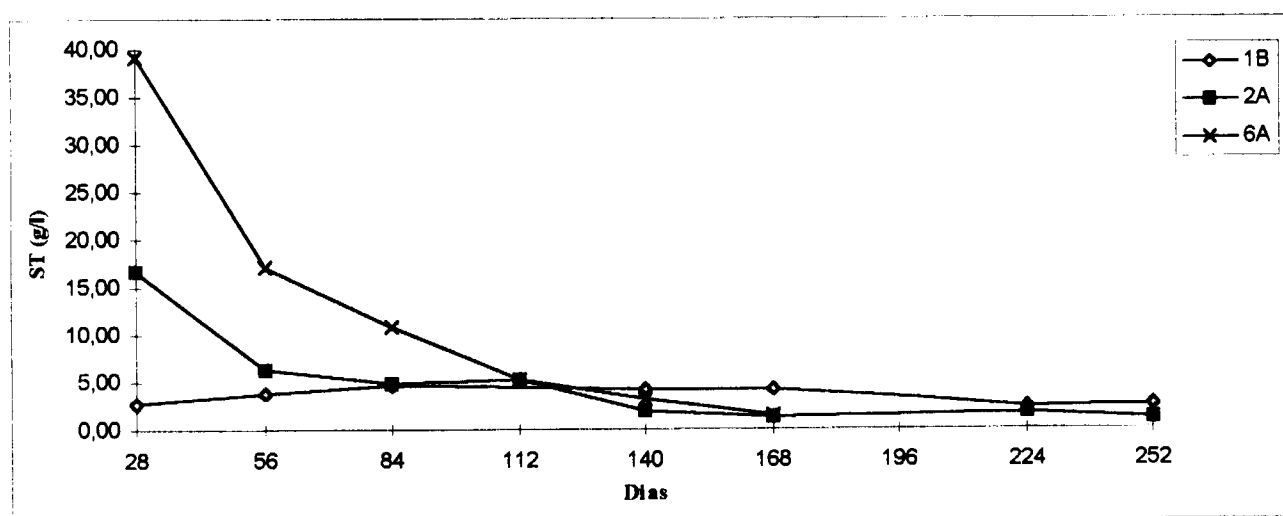
Figura 3.58 - Influência da temperatura no pH.

Conforme se pode verificar nas Figuras 3.59, 3.60 e 3.61, a carência química de oxigênio, os sólidos totais e os sólidos voláteis totais, têm um comportamento idêntico, seguindo uma exponencial negativa. As suas concentrações iniciais no reactor mantido a 35 °C são muito superiores em relação aos restantes reactores, estando contudo mais próximas do outro reactor com lamas. O factor temperatura parece provocar uma grande redução destes parâmetros na fase acidogénica, onde actuam as bactérias mesófilas cuja temperatura óptima se situa à volta dos 35 °C, que é a temperatura do banho onde o reactor 6A se encontrava mergulhado.

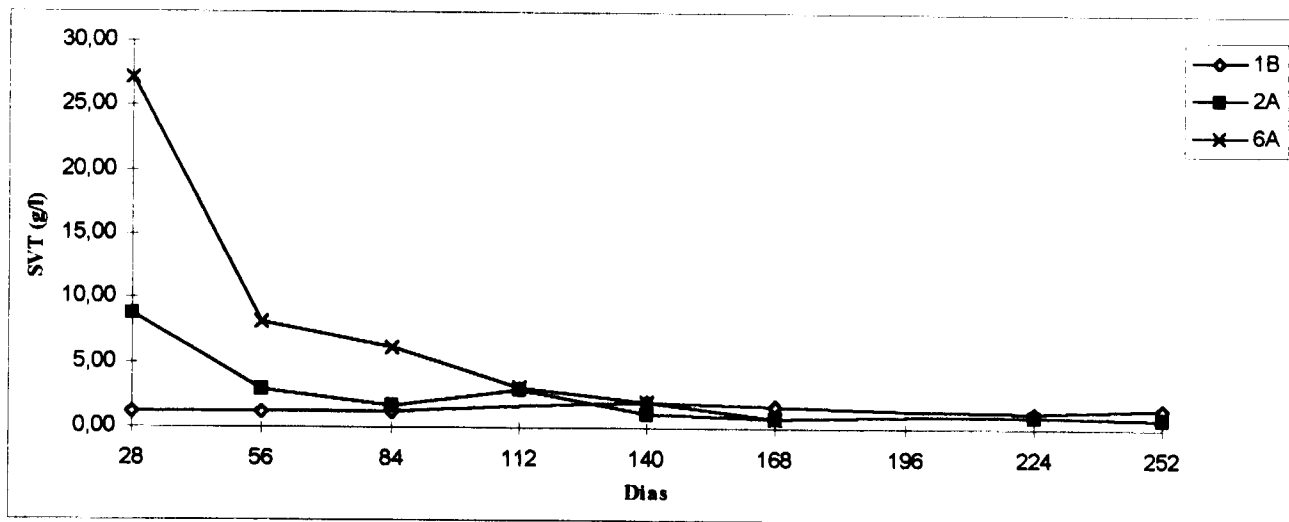
Uma vez atingida a fase metanogénica o factor temperatura deixa de ser importante, parecendo indiciar que a produção de calor no reactor mergulhado a 35 °C é capaz de compensar as perdas para o banho, permitindo um bom desenvolvimento das bactérias metanogénicas. Nesta fase a actividade das bactérias termófilas parece ser equivalente e independente da temperatura externa.



**Figura 3.59 - Influência da temperatura no teor de carência química de oxigênio.**

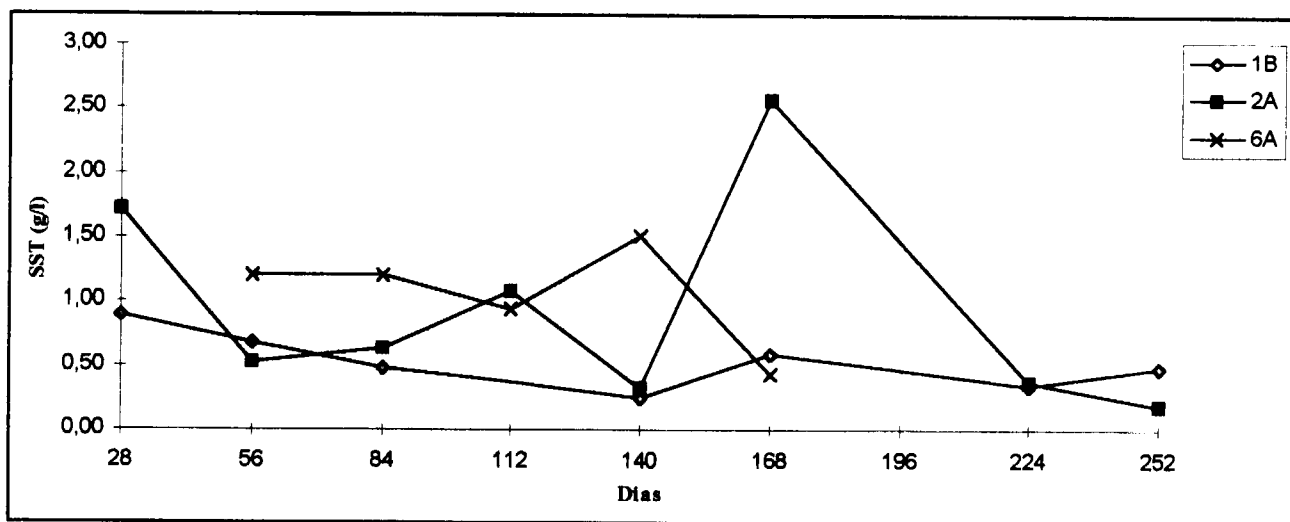


**Figura 3.60 - Influência da temperatura no teor de sólidos totais.**

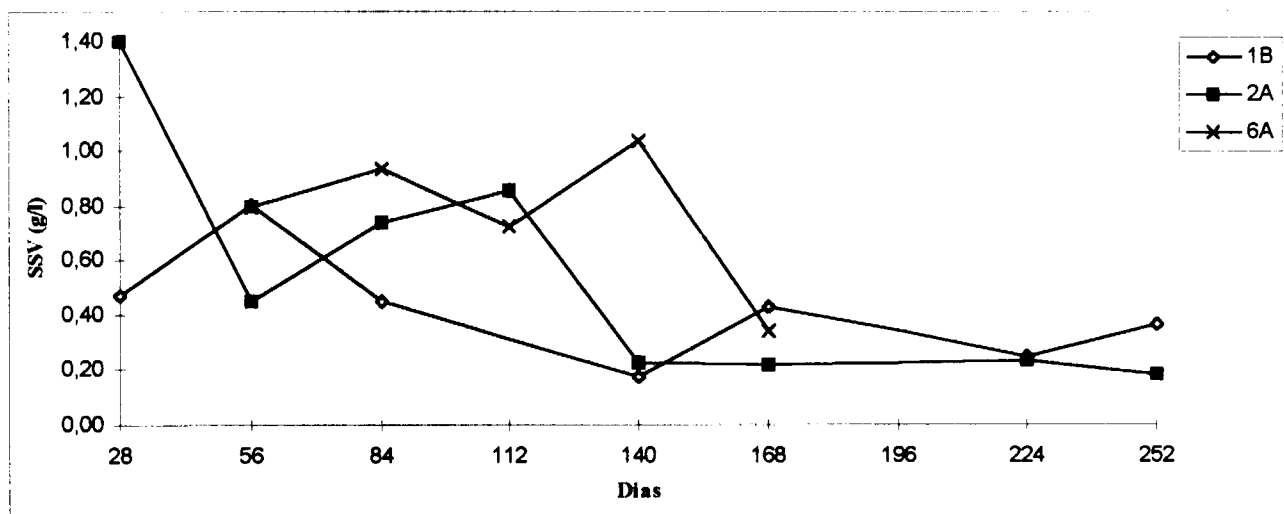


**Figura 3.61 - Influência da temperatura no teor de sólidos voláteis totais.**

Tanto os sólidos suspensos totais (Figura 3.62) como os sólidos suspensos voláteis (Figura 3.63), apresentam concentrações próximas, sendo ligeiramente superiores no reactor 6A, pelo que não parece possível detectar uma influência do factor temperatura.

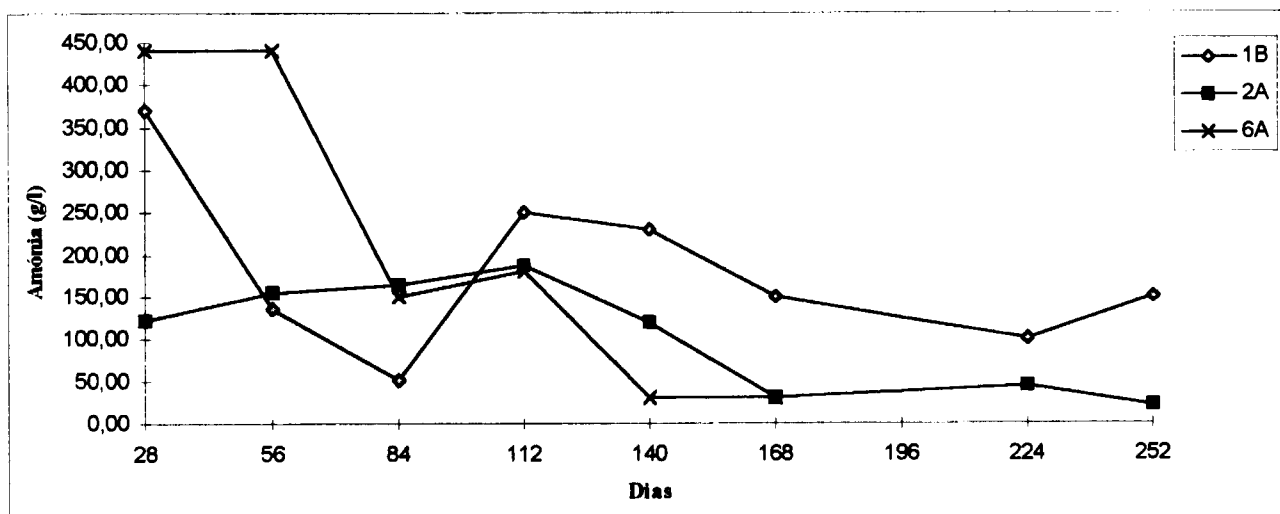


**Figura 3.62 - Influência da temperatura no teor de sólidos suspensos totais.**



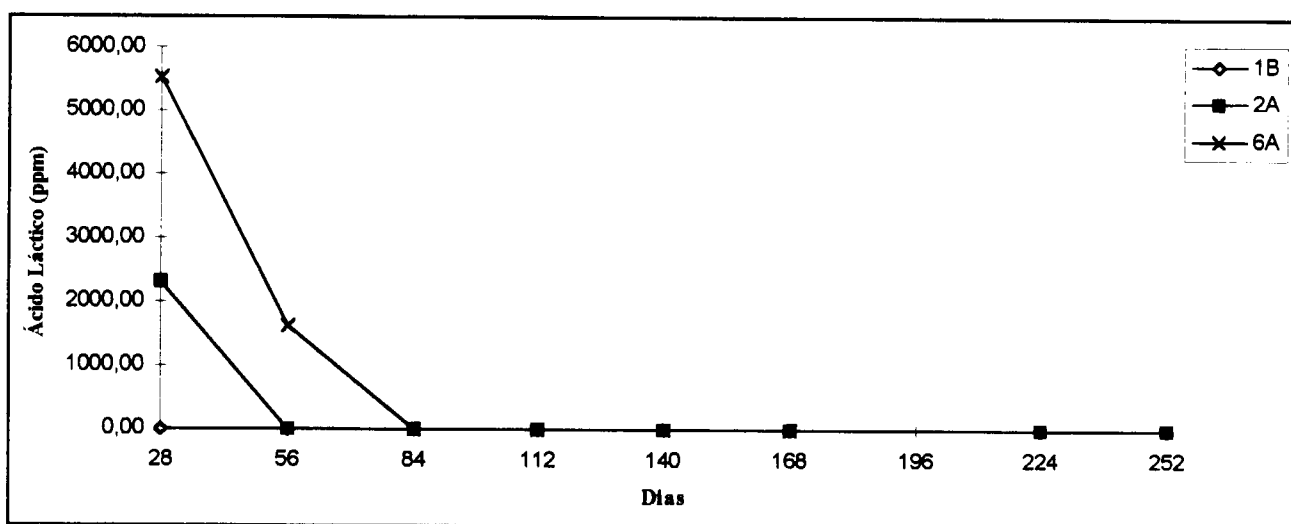
**Figura 3.63 - Influência da temperatura no teor de sólidos suspensos voláteis.**

Como se pode verificar na Figura 3.64, a amónia mostra-se mais uma vez um parâmetro irregular, as concentrações no reactor a 35 °C encontram-se inicialmente mais próximas do reactor sem lamas do que o que se encontra a 55 °C. A partir dos 84 dias o comportamento dos reactores onde foram adicionadas lamas aproxima-se.

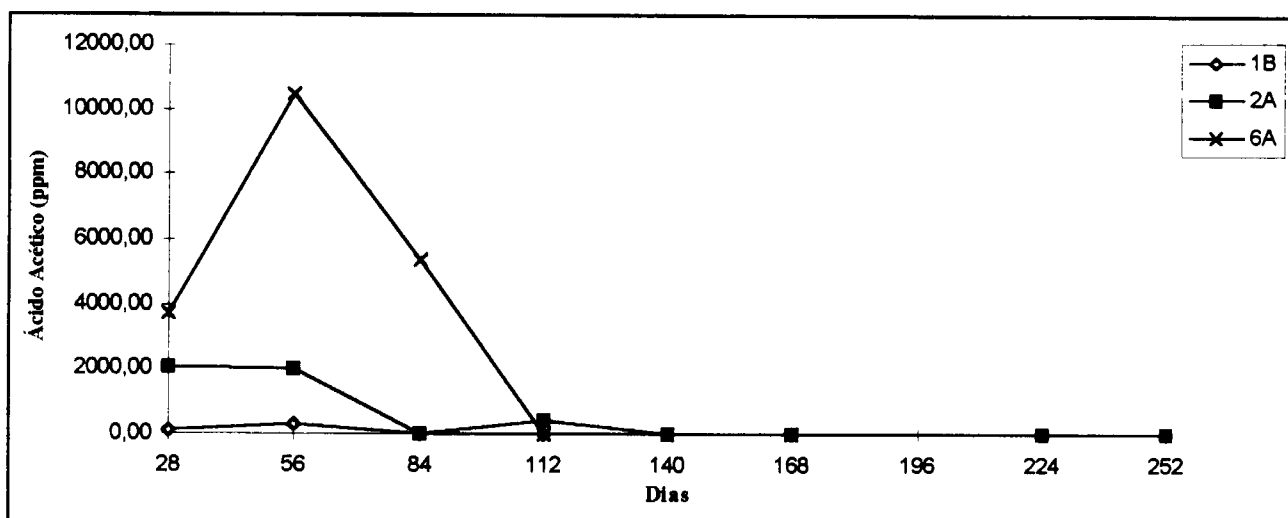


**Figura 3.64 - Influência da temperatura no teor de amónia.**

Só foi detectada a presença de ácidos orgânicos voláteis nos reactores onde foram adicionadas lamas, sendo as concentrações de ácido láctico (Figura 3.65), ácido acético (Figura 3.66), ácido propiónico (Figura 3.67), ácido iso-butírico (Figura 3.68) e ácido n-butírico (Figura 3.69), sempre superiores no reactor a 35 °C. Esta constatação vem confirmar o anteriormente referido para parâmetros como o pH, a CQO e os sólidos totais e voláteis.



**Figura 3.65 - Influência da temperatura no teor de ácido láctico.**



**Figura 3.66 - Influência da temperatura no teor de ácido acético.**

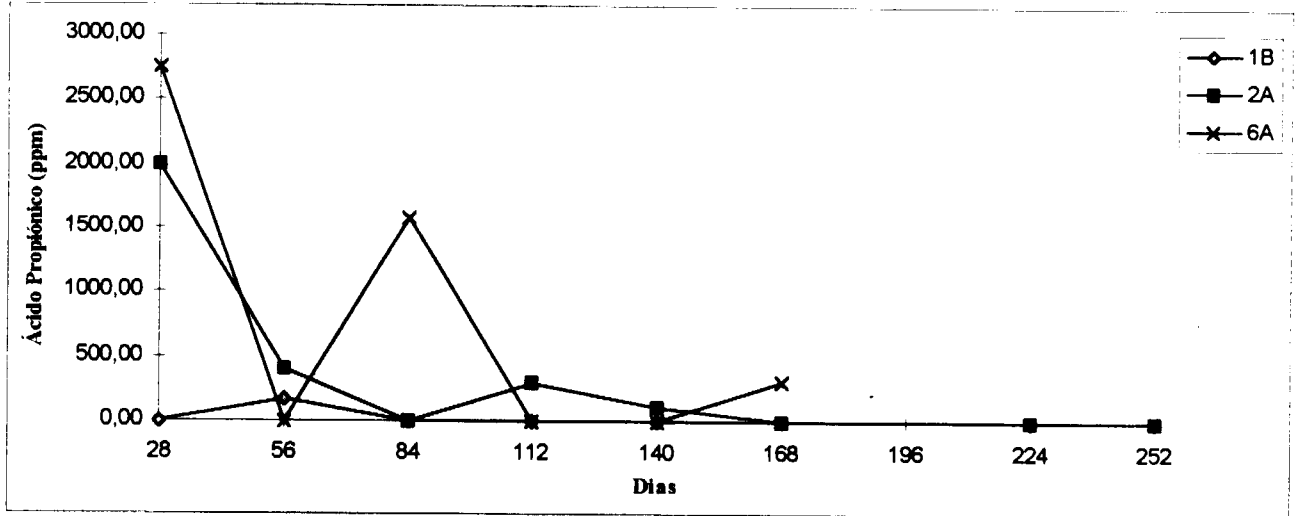


Figura 3.67 - Influência da temperatura no teor de ácido propiônico.

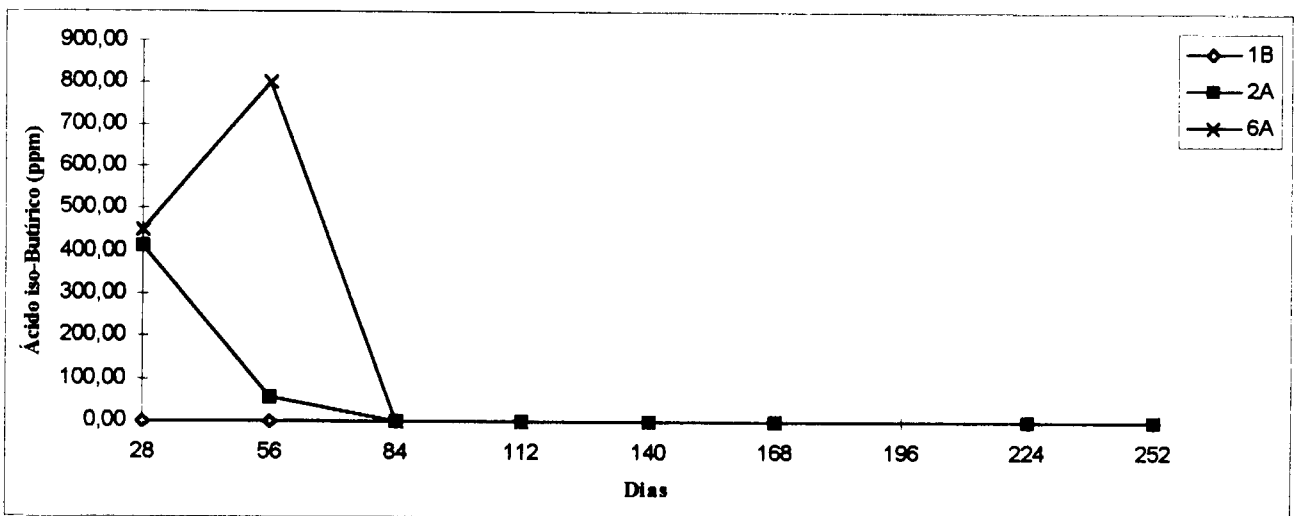


Figura 3.68 - Influência da temperatura no teor de ácido iso-butírico.

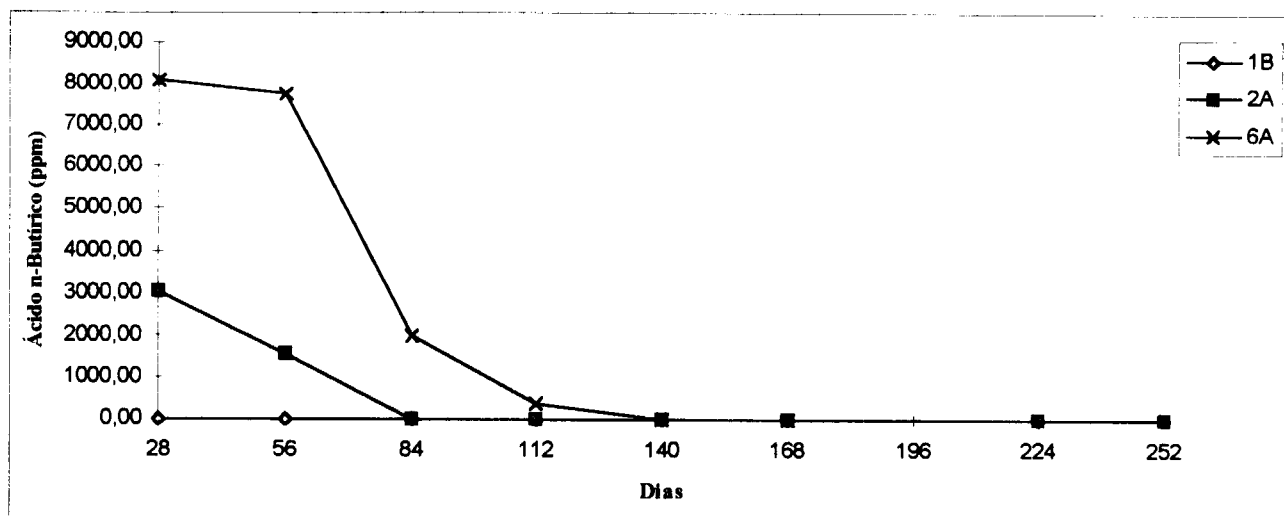


Figura 3.69 - Influência da temperatura no teor de ácido n-butírico.

As concentrações de metais pesados, nomeadamente, ferro (Figura 3.70) e zinco (Figura 3.71), no reactor a 35 °C mantêm-se muito superiores às dos restantes reactores, este facto pode-se dever à concentração mais elevada de ácidos que se regista no reactor 6A, condição que favorece a solubilização destes metais.

Estas observações já não são extensíveis às concentrações de alumínio (Figura 3.72), que apresenta um comportamento atípico, e de crómio (Figura 3.73), cujos valores são muito baixos no reactor a 35 °C.

É ainda de salientar que em estudos desenvolvidos por Pinho [76] sobre o efeito da temperatura, as melhores condições de degradação conseguidas durante a fase acidogénica correspondiam a temperaturas na gama mesófila.

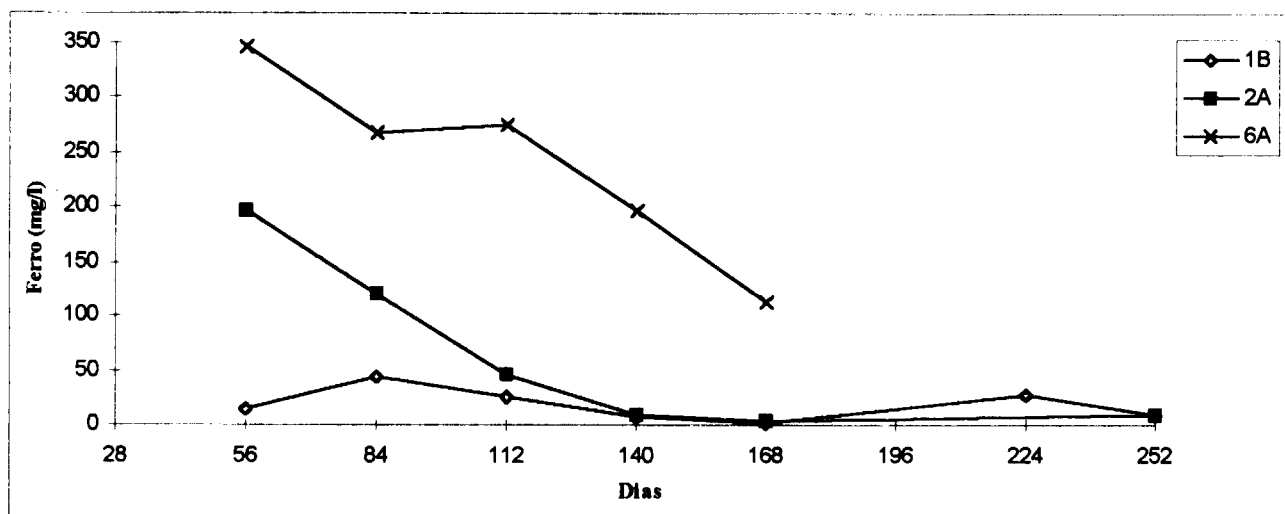


Figura 3.70 - Influência da temperatura no teor de ferro.

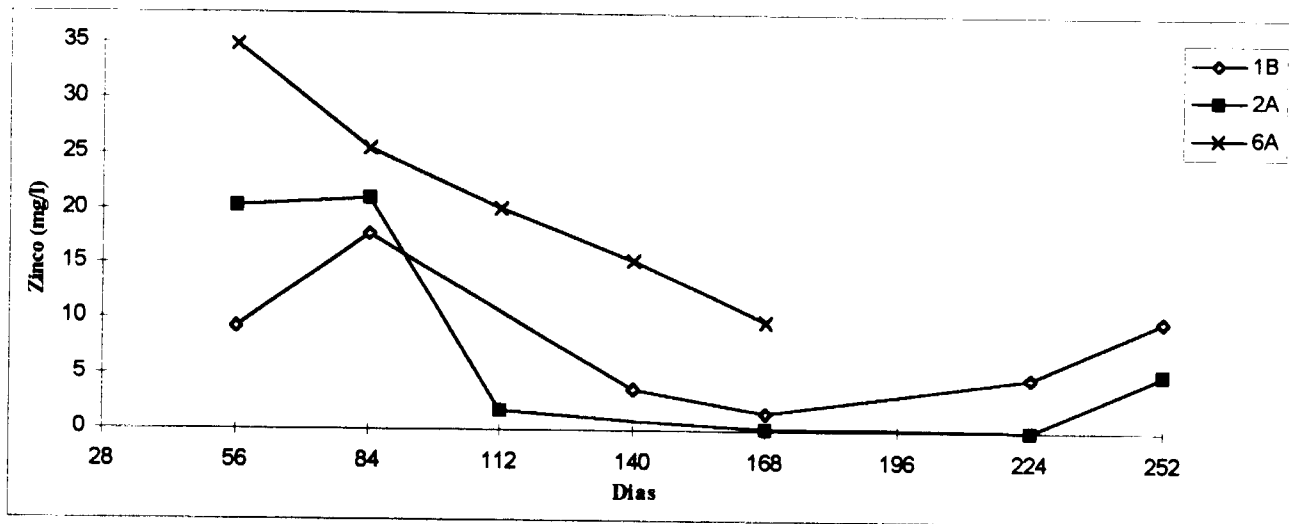


Figura 3.71 - Influência da temperatura no teor de zinco.

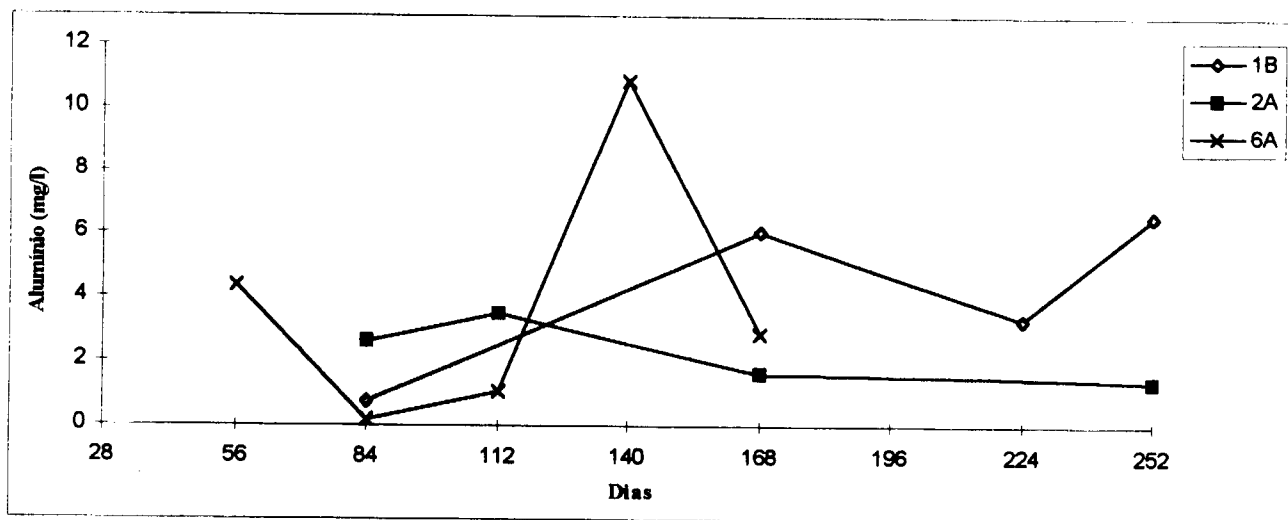


Figura 3.72 - Influência da temperatura no teor de alumínio.

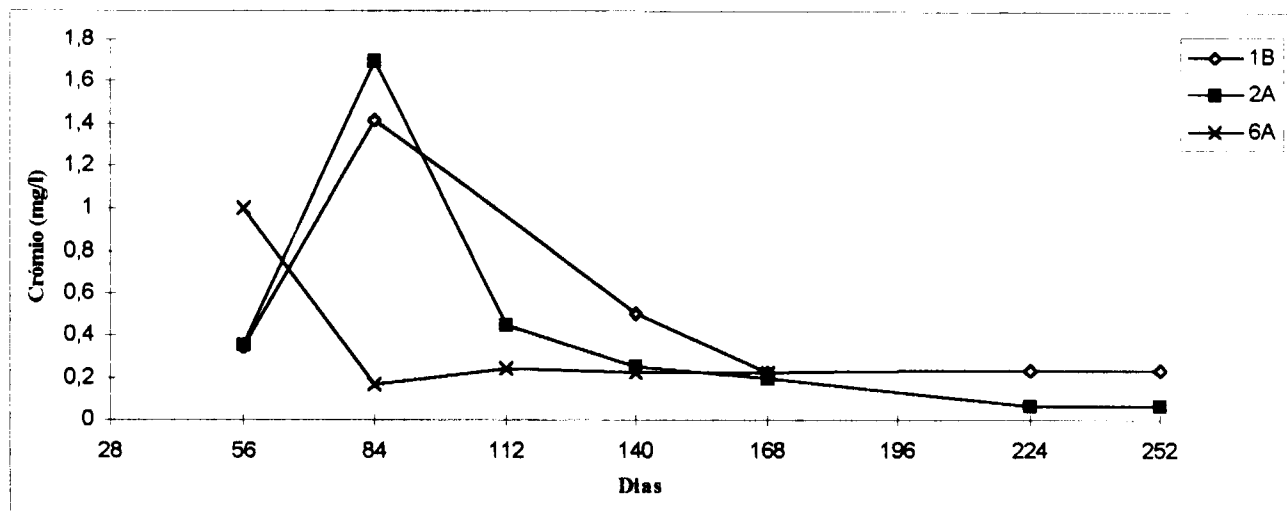


Figura 3.73 - Influência da temperatura no teor de crômio.

### 3.5 Pressão e Humidade Inicial

A altura dos resíduos não foi possível ser registada nos aterros efectuados nos reactores metálicos, ao contrário dos recipientes em perspex que são transparentes.

O volume de lixiviado foi obtido em maior quantidade no reactor com maior humidade inicial e adição de lamas, coincidindo após os 112 dias, com o volume obtido do reactor com menor humidade inicial mas onde também foram adicionadas lamas. Isto pode indicar que após as primeiras extracções o efeito da humidade inicial se deixou de verificar.

É ainda de salientar que tem sido referido que uma maior compactação dos resíduos provoca a formação de compostos húmicos coloidais durante a fase acidogénica.

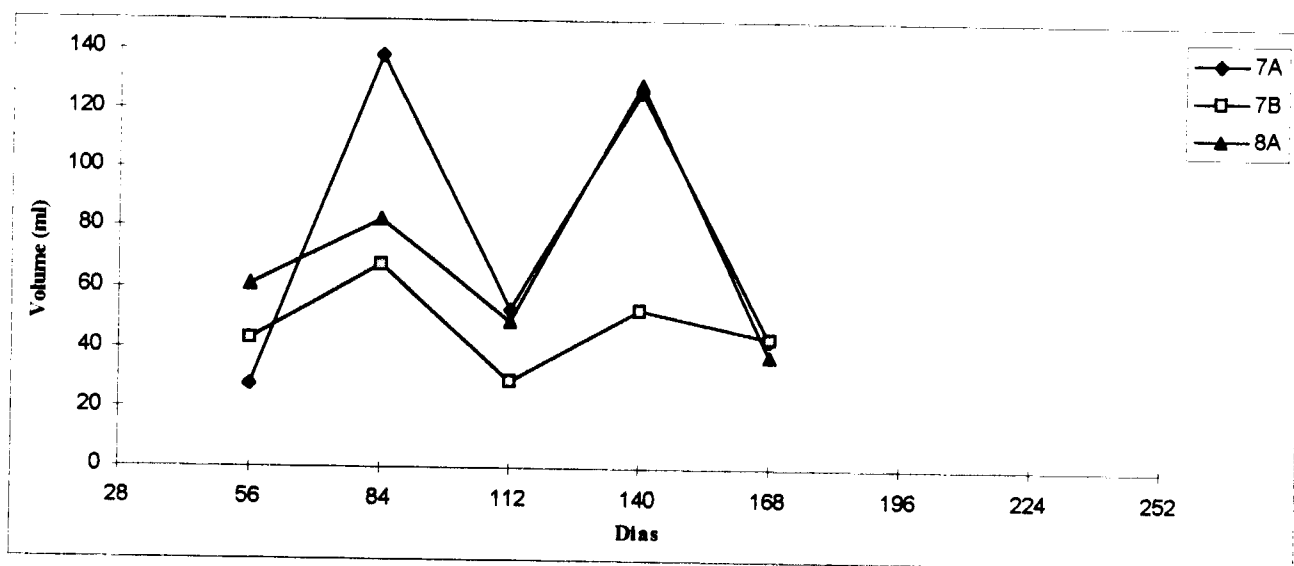


Figura 3.74 - Influência da pressão e humidade iniciais no volume de lixiviado.

Os valores de pH são praticamente coincidentes nos três reactores, indicando que se encontram simultaneamente na mesma fase de decomposição, fase acidogénica, conforme se pode verificar na Figura 3.75.

Estes três aterros têm um atraso significativo em relação aos reactores que não se encontravam sob pressão, sugerindo que o grau de compactação é de grande importância no processo de degradação. Este factor afecta a molhagem dos resíduos, impedindo uma boa circulação da água e a sua distribuição de modo uniforme por todo o aterro.

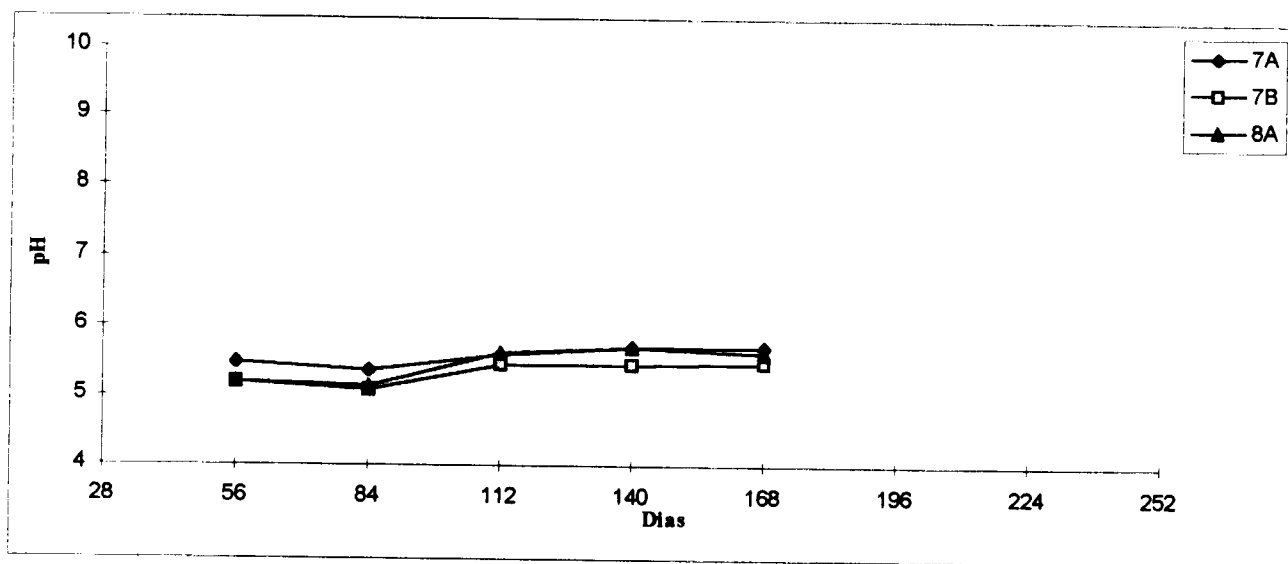
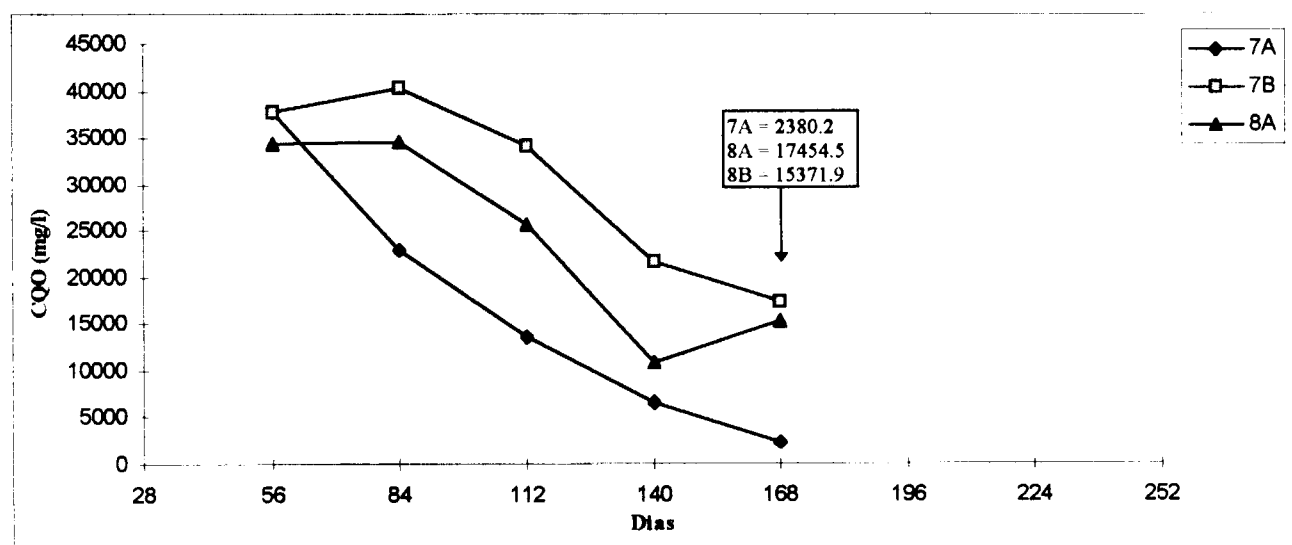


Figura 3.75 - Influência da pressão e humidade iniciais no pH.

A evolução dos teores de carência química de oxigénio (Figura 3.76), sólidos totais (Figura 3.77), sólidos voláteis totais (Figura 3.78), sólidos suspensos totais (Figura 3.79) e sólidos suspensos voláteis (Figura 3.80), é idêntica.

A sua evolução parece demonstrar que embora todos os reactores tenham um ambiente hostil ao desenvolvimento dos microorganismos, o reactor que apresenta uma diminuição mais acentuada é o reactor que contém lamas e uma humidade inicial superior, seguido do reactor que difere na humidade inicial. Isto indicia que a introdução de microorganismo e um maior teor de humidade, favorece a degradação dos resíduos.

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Raveh *et al.* [81] e por Pinho [76] em estudos realizados com a finalidade de caracterizar lixiviados sob diferentes condições de operação dos aterros.



**Figura 3.76 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de carência química de oxigénio.**

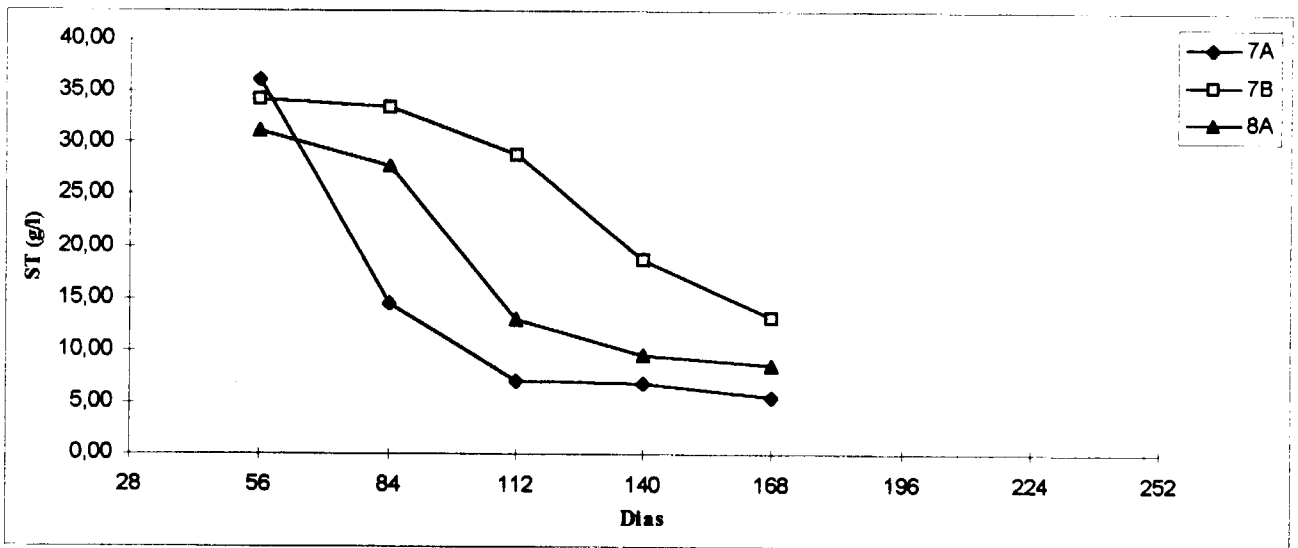


Figura 3.77 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos totais.

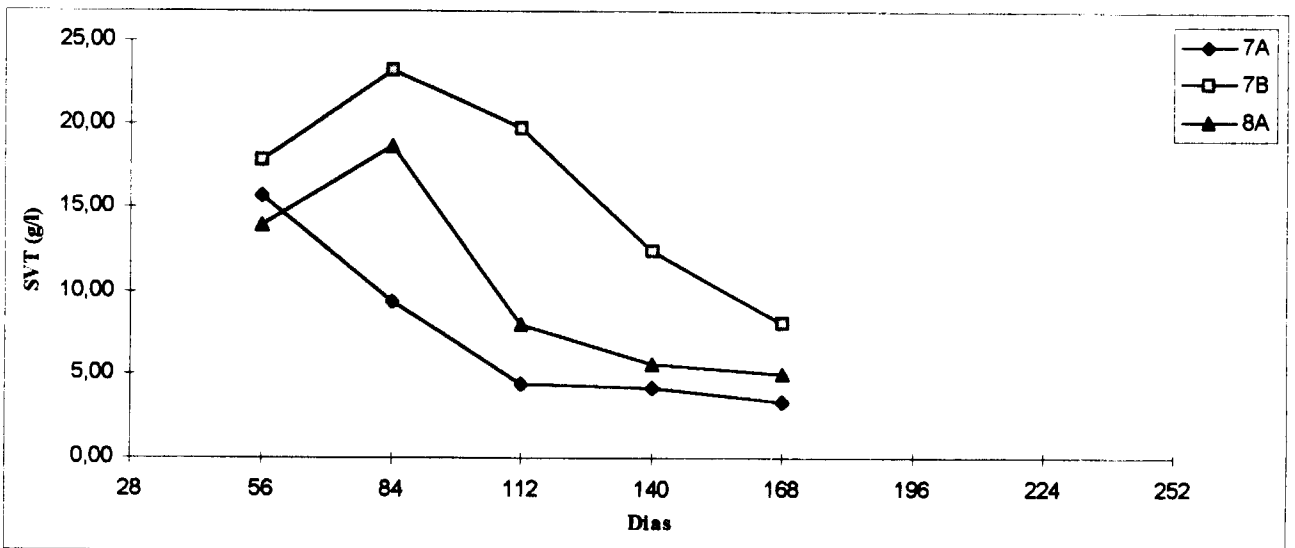


Figura 3.78 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos voláteis totais.

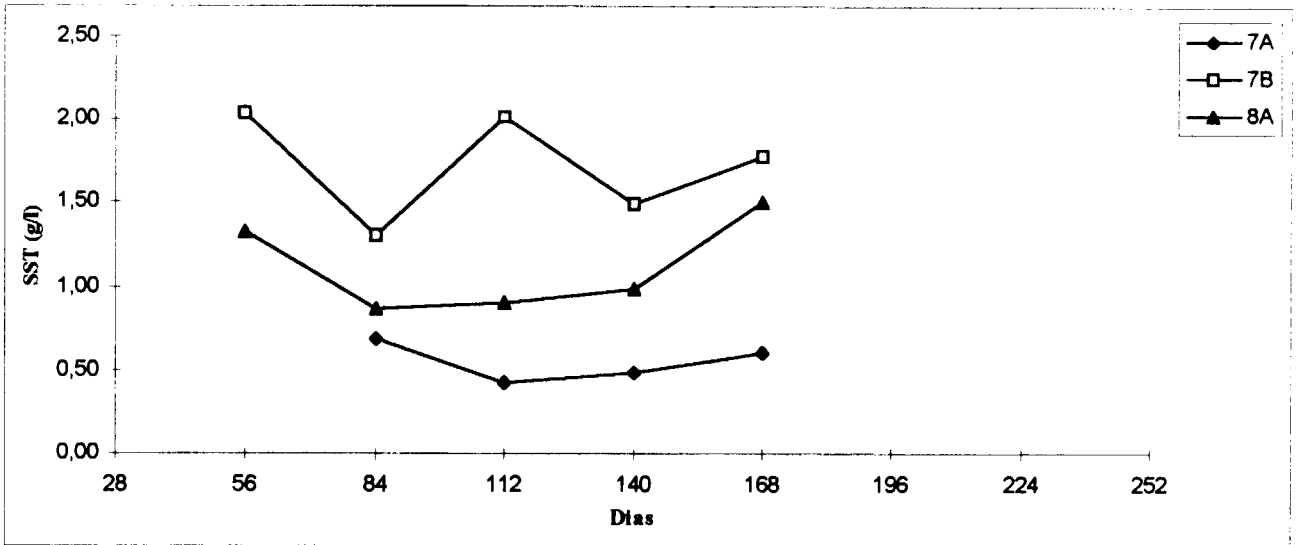


Figura 3.79 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos suspensos totais.

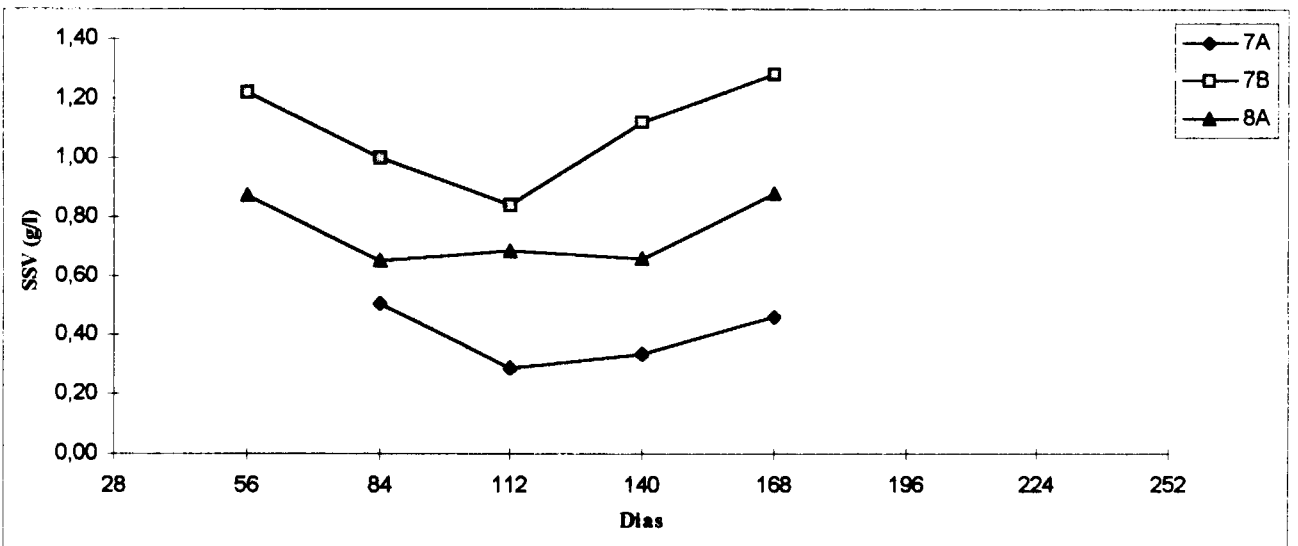
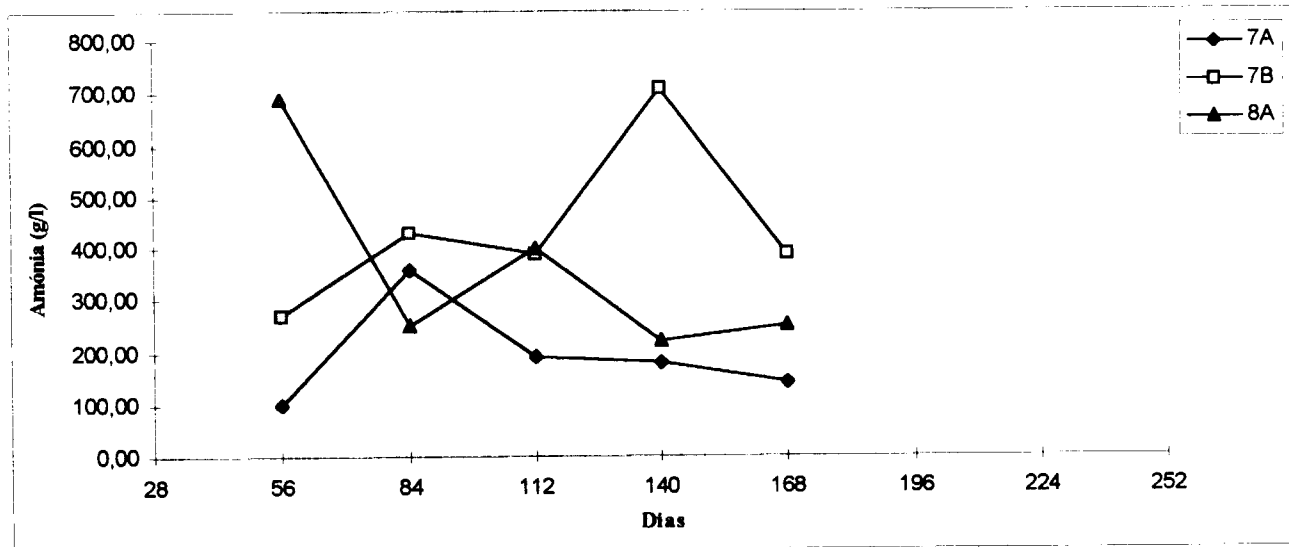


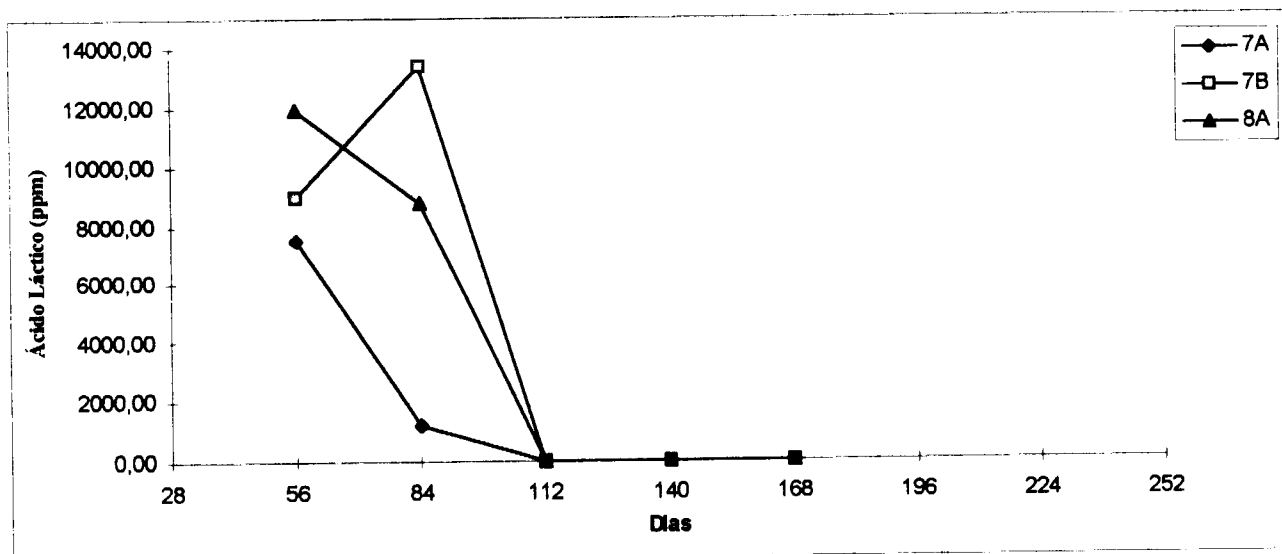
Figura 3.80 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de sólidos suspensos voláteis.

Mais uma vez a amónia, Figura 3.81, foge a um padrão comum, neste caso é o reactor 8A que segue uma evolução diferente dos restantes reactores. A evolução dos reactores onde a quantidade de água inicial adicionada foi maior parece indicar que este factor provoca uma redução do teor de amónia no lixiviado.



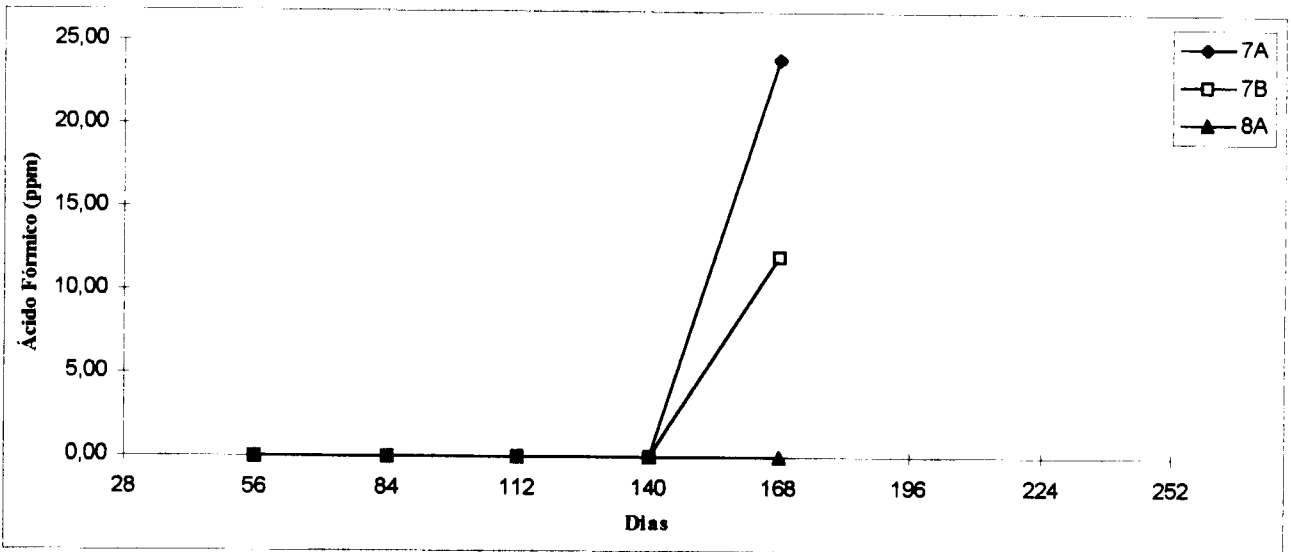
**Figura 3.81 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de amónia.**

A concentrações de ácidos orgânicos voláteis são muito elevadas em todos os reactores, justificando os valores ácidos do pH registados no decursos destes ensaios. O ácido láctico, Figura 3.82, por ser o que se forma em primeiro lugar da degradação sendo depois convertido em ácido acético, evidencia a evolução descrita para parâmetros como a CQO, pelo que as justificações já referidas são também aplicáveis a este parâmetro.



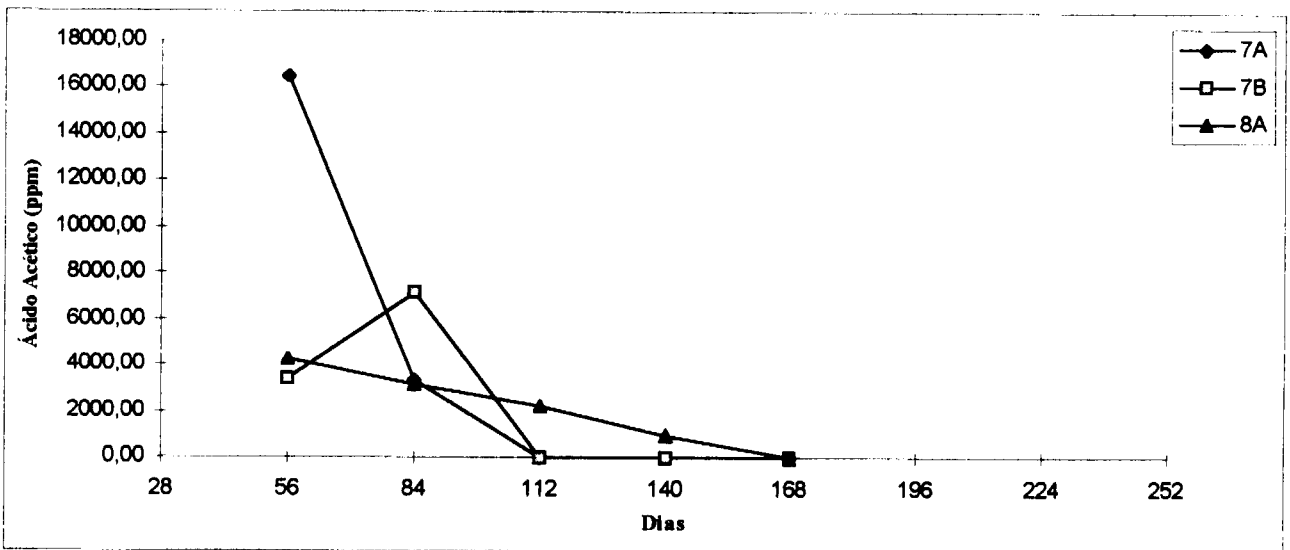
**Figura 3.82 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido láctico.**

O ácido fórmico, Figura 3.83, só aparece nos reactores onde a quantidade de água adicionada foi superior, parecendo ainda implicar que a introdução de um inóculo é um factor preponderante em reactores nestas condições.



**Figura 3.83 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido fórmico.**

Também o ácido acético (Figura 3.84), o ácido propiónico (Figura 3.85), o ácido iso-butírico (Figura 3.86) e o ácido n-butírico (Figura 3.87) apresentam concentrações superiores no reactor com adição de lamas e maior quantidade inicial de água, evidenciando uma maior decomposição durante a fase acidogénica.



**Figura 3.84 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido acético.**

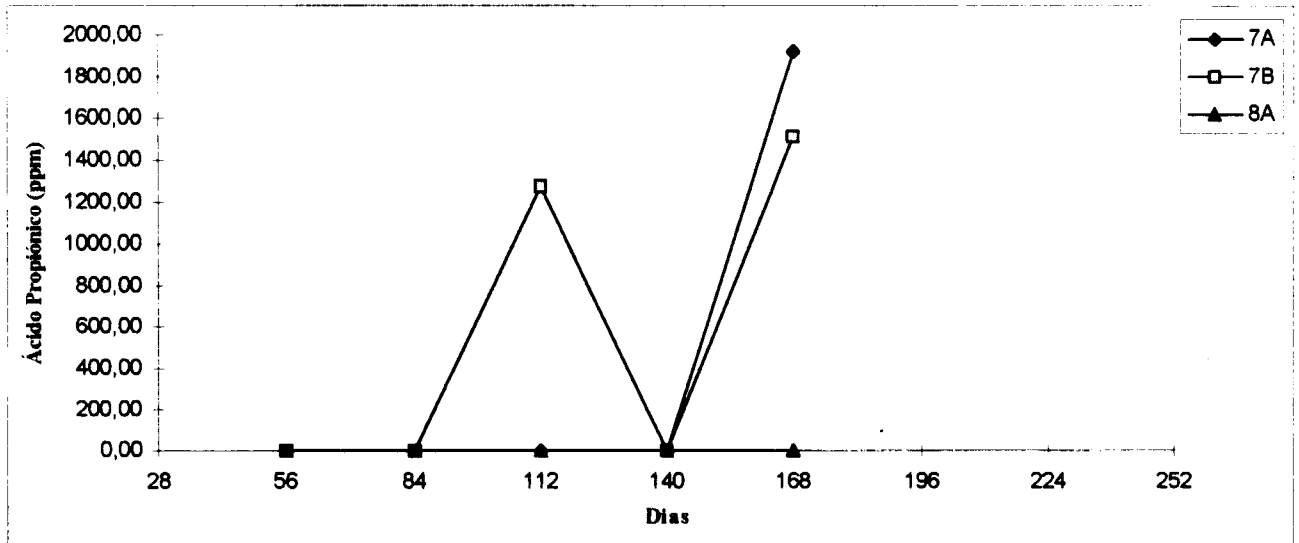


Figura 3.85 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido propiônico.

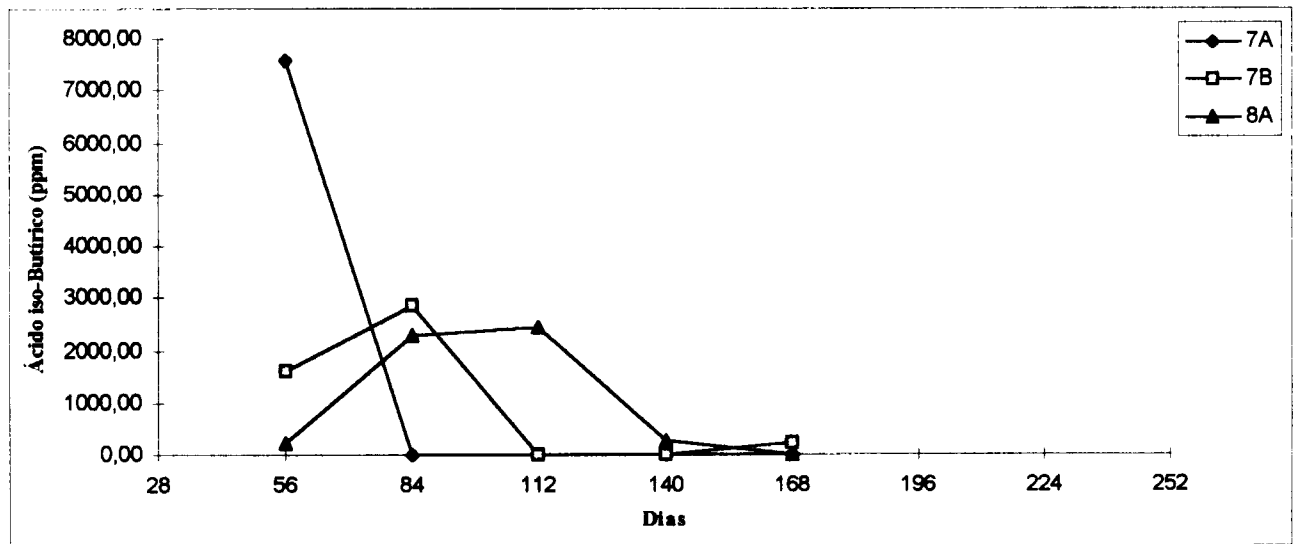
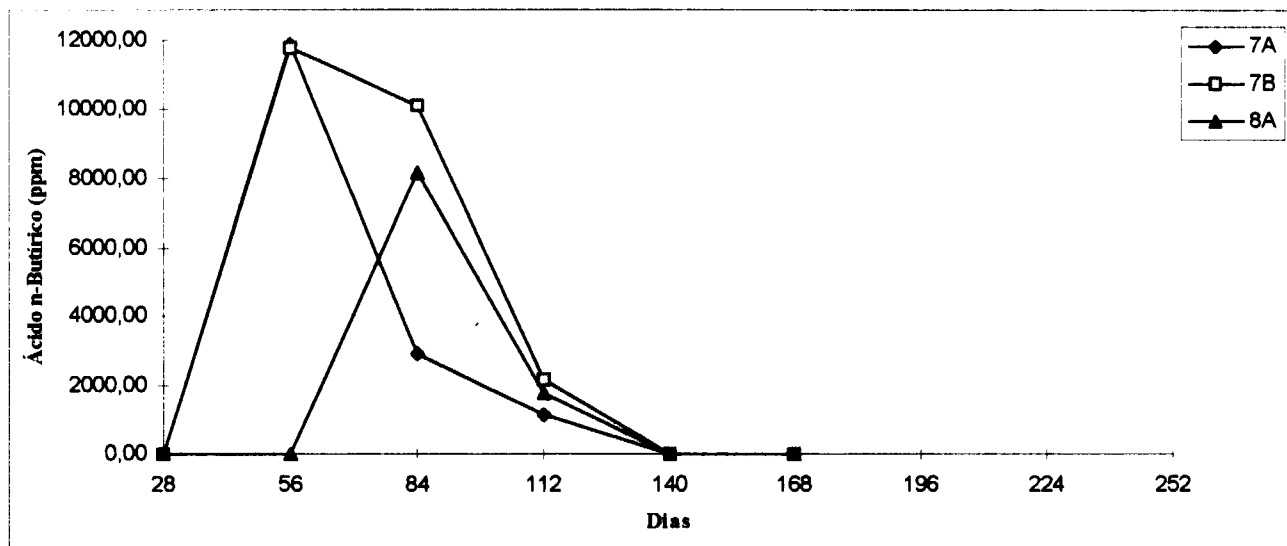
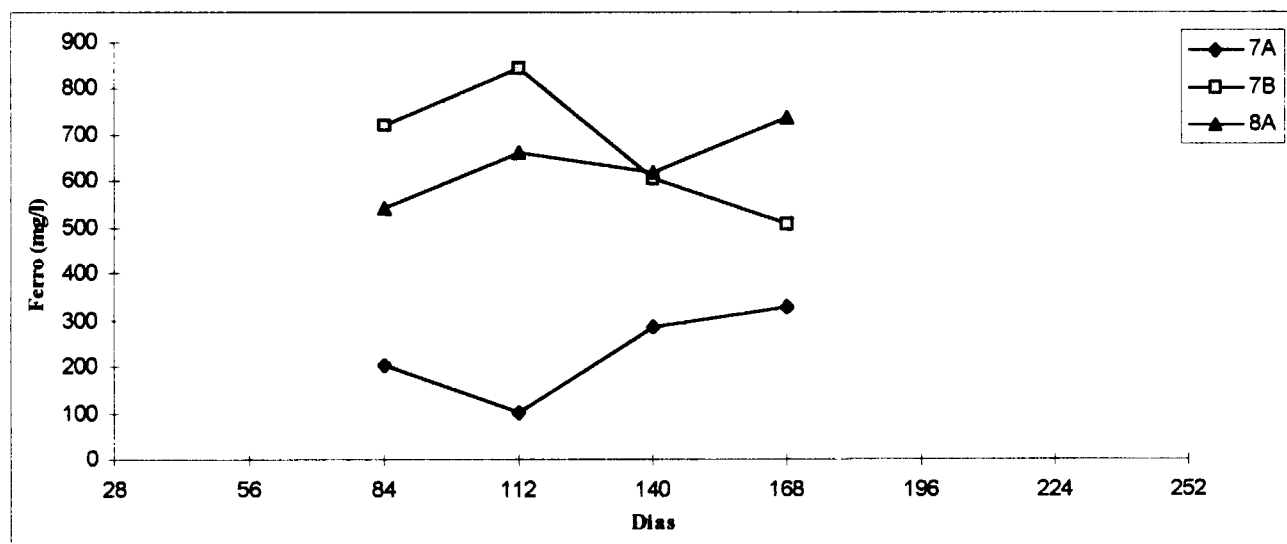


Figura 3.86 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido iso-butírico.



**Figura 3.87 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ácido n-butírico.**

O comportamento dos metais pesados segue a evolução descrita anteriormente para parâmetros como a CQO, isto pode ser observado nos gráficos do ferro (Figura 3.88), do zinco (Figura 3.89), do alumínio (Figura 3.90) e do crómio (Figura 3.91). Por outro lado, deve referir-se que nestes reactores a concentração de metais é muito superior à dos reactores em perspex devido à contribuição da peça do reactor utilizada para provocar o aumento de pressão e que não é feita em aço inox, tendo-se verificado que sofreu uma forte oxidação.



**Figura 3.88 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de ferro.**

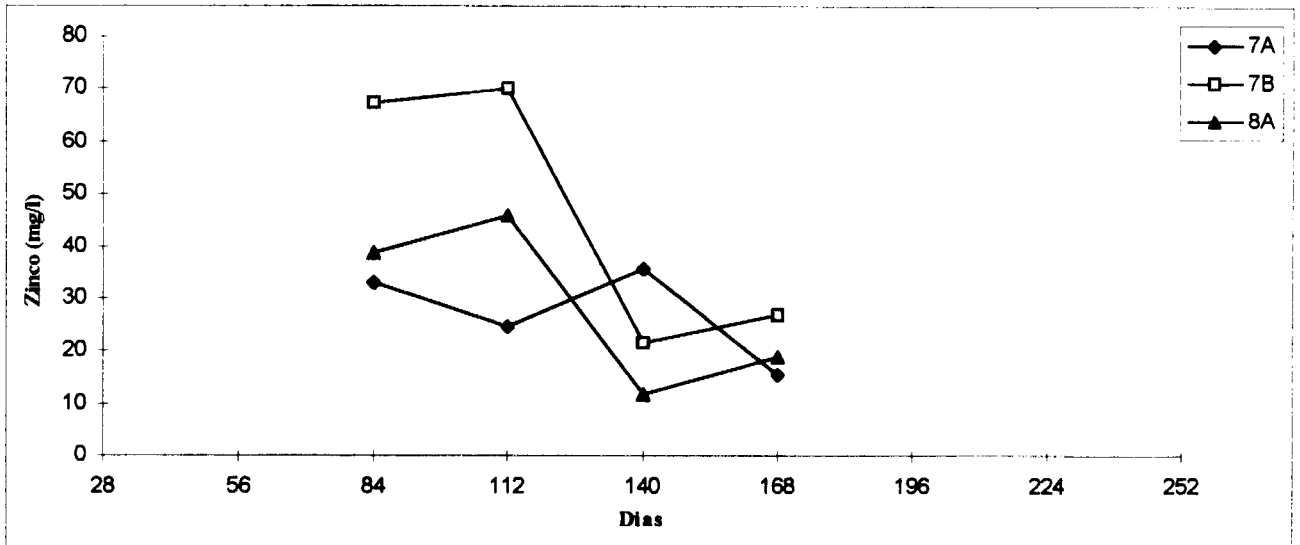


Figura 3.89 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de zinco.

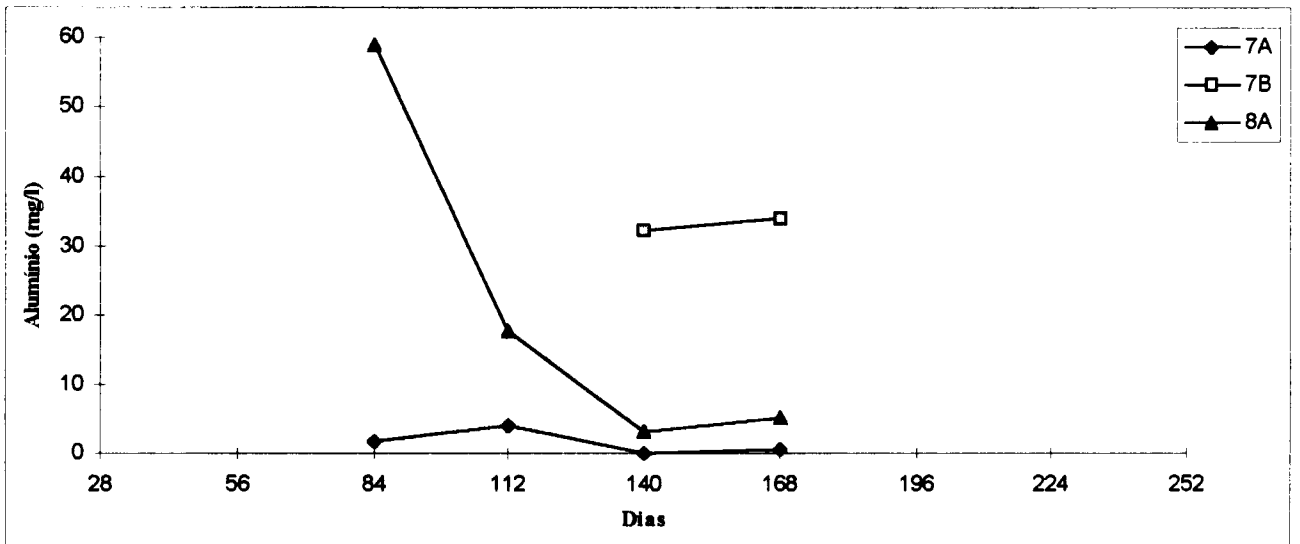


Figura 3.90 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de alumínio.

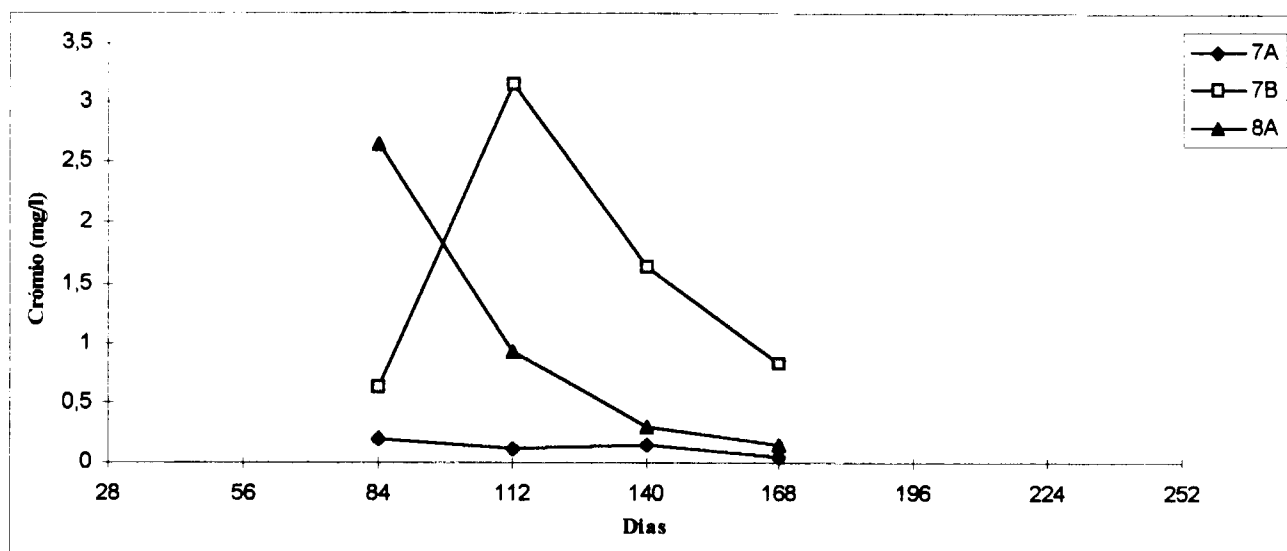


Figura 3.91 - Influência da pressão e humidade iniciais no teor de crômio.

### 3.6 Outras Características

#### Massa Volúmica

Em todas as extracções de lixiviados foi feita a determinação da massa volúmica das amostras, os seus resultados não são apresentados dada a sua pouca variabilidade, situando-se muito perto dos valores da água. Assim a gama de valores obtida situou-se entre os 0.981 - 1.041 g/cm<sup>3</sup>.

#### Cor e Turvação

Estes parâmetros não foram medidos mas visualmente pôde-se constatar uma evolução comum em quase todos os reactores que começaram por apresentar uma coloração amarelada, com pouca turvação, passando a uma cor castanha, muito turva para voltarem a ter uma coloração amarelada com pequena turvação. Nos reactores sob pressão a cor manteve-se sempre branco amarelado. A mudança de cor é influenciada pela solubilização dos metais, formação de sulfuretos metálicos e precipitação dos hidróxidos destes metais, nomeadamente, do ferro. [108]

#### Espuma

A evolução do aparecimento de espuma nos lixiviados foi, de um modo geral, semelhante à da cor e turvação, tendo-se verificado pouca nas primeiras extracções, muita a partir da terceira extracção voltando a ser reduzida a partir dos 169 dias. Nos reactores sob pressão a sua presença nunca foi significativa.

## Fungos

Nos aterros efectuados em Novembro, com terra proveniente de um jardim, registou-se a presença de fungos, durante os dois primeiros meses, quando existia uma maior quantidade de oxigénio disponível, nos reactores 1A, 1B, 2A, 3A e 4B. Nos reactores montados em Janeiro, não se deu o aparecimento de fungos, talvez porque não existiam esporos no solo nem se deu uma contaminação proveniente dos restantes reactores.

## Aspecto Final dos Resíduos

Quando se desmontaram os reactores, com excepção dos reactores sob pressão, 7A, 7B e 8A, os resíduos eram essencialmente constituídos por plástico, têxteis e papel (ainda legível). Nos aterros sob pressão ainda se podiam ver vestígios de matéria orgânica. Estes resíduos tinham um cheiro forte a mofo, os restantes tinham um odor pouco intenso.

## 3.7 Ajuste de Curvas

Em todos os gráficos apresentados ao longo deste capítulo foram feitos ajuste de curvas de maneira a tentar encontrar um modelo de regressão comum. Para parâmetros como o volume, o pH e os ácidos voláteis não foi possível ajustar a evolução ao longo do tempo através de uma equação exponencial.

A amónia, o ferro, o zinco, o crómio e o alumínio podem ser representados através de uma exponencial negativa, mas os seus coeficientes de correlação são inferiores a 0.6.

O ajuste de uma exponencial negativa do tipo da equação 1.27 foi possível com coeficientes acima dos 0.6 para a altura dos resíduos, CQO, sólidos totais, sólidos voláteis totais, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis. Para estes parâmetros foram obtidos os seguintes resultados apresentados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1 - Constantes do ajuste de alguns parâmetros experimentados à equação (1.27).**

Constante	Altura	CQO	ST	SVT	SST	SSV	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe	Zn	Cr	Al	
C <sub>o</sub> (mg/l)	máx.	12.81	170325	121.2	75.77	4.249	3.596	1089	1954	64.81	3.411	16.68
	mín.	10.94	2333	2.718	0.904	0.312	0.345	31.87	21.93	11.89	0.067	0.013
k (mês <sup>-1</sup> )	máx.	0.089	0.963	0.724	0.710	0.451	0.459	0.609	0.828	0.364	0.610	0.493
	mín.	0.036	0.199	0.135	0.034	0.045	0.081	0.026	0.017	0.036	0.018	0.138
r	méd.	0.790	0.909	0.871	0.779	0.556	0.569	0.487	0.471	0.343	0.545	0.291

É de salientar que os piores coeficientes de correlação foram obtidos nos reactores onde não foram adicionadas lamas, principalmente naqueles onde a adição de água só foi feita de 8 em 8 dias, 1B e 4B, seguidos do reactor onde foi adicionada uma menor quantidade de lamas. Pode-se concluir que a adição de lamas e de água com maior frequência parece tornar o processo de decomposição mais uniforme e previsível.

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objectivo determinar o efeito na formação e composição de lixiviados da co-deposição em aterros sanitários de lamas de E.T.A.R. Assim como determinar as condições que favorecem a degradação dos resíduos sólidos urbanos de modo a poder-se operar o aterro como um bioreactor.

As condições experimentadas foram a humidade inicial e periodicidade de adição de água, quantidade de lamas adicionadas, tipos solos de cobertura, temperatura dos aterros e pressão / compactação dos resíduos.

Os resultados obtidos permitiram retirar as seguintes conclusões:

- a quantidade de lamas adicionada tem influência na fase inicial do processo de decomposição, aumentando a decomposição da matéria orgânica durante a fase acidogénica, contudo uma vez atingida a fase metanogénica o comportamento dos reactores contendo lamas é idêntico àqueles onde não foi feita a sua adição;
- a frequência de adição de água parece não ter qualquer efeito nos reactores que contêm lamas, sendo uma maior frequência benéfica nos reactores onde não foram adicionadas lamas, pois promove uma degradação inicial maior. O seu efeito é semelhante ao da introdução do inóculo constituindo pelas lamas;
- a utilização de um solo de cobertura mais impermeável, como é a argila em relação à terra, promove uma maior decomposição inicial, a qual é mais acentuada quando são adicionadas lamas. Isto parece dever-se a uma menor evaporação da água. Por outro lado ao impedir a libertação dos ácidos orgânicos voláteis para a atmosfera, promovendo a sua acumulação, cria um ambiente hostil ao desenvolvimento das bactérias metanogénicas;
- temperaturas mesófilas, 35 °C, aceleram o desenvolvimento das bactérias acidogénicas, promovendo uma maior degradação nesta fase, do que nos reactores que se encontravam a uma temperatura termófila de 55 °C. Quando se atinge a metanogénese este efeito deixa de se sentir;
- resíduos mais compactados, são prejudiciais ao desenvolvimento de microorganismos e a uma molhagem uniforme em todo o aterro, o processo de degradação é muito mais lento do que em lixos menos compactados, nestes casos a adição de lamas favorece a degradação;
- uma maior humidade inicial ajuda ao desenvolvimento da população microbiana, ajudando à degradação mais rápida dos resíduos;

- após 140 dias cerca de 80.0% da matéria orgânica inicialmente colocada nos reactores que não se encontravam sob pressão, já tinha sido decomposta, correspondendo a um decréscimo de altura para cerca de 55.0 % da altura inicial;
- os valores obtidos para os diversos parâmetros medidos encontram-se dentro das gamas encontradas na bibliografia consultada e apresentados na capítulo 1.6;
- a evolução dos diversos parâmetros parece indicar que, com excepção dos aterros sob pressão, foi atingida a terceira fase da degradação anaeróbia ou mesmo a fase de maturação;
- o ajuste dos resultados obtidos a uma equação exponencial não foi possível em parâmetros tais como o volume, o pH e os ácidos voláteis. A evolução da amónia, do ferro, do zinco, do crómio e do alumínio pode ser representada através de uma exponencial negativa, mas os seus coeficientes de correlação são inferiores a 0.6. A regressão foi mais satisfatória para a altura dos resíduos, CQO, sólidos totais, sólidos voláteis totais, sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis. É de salientar que os piores coeficientes de correlação foram obtidos nos reactores onde não foram adicionadas lamas, principalmente naqueles cuja adição de água só foi feita semanalmente, 1B e 4B, seguidos do reactor onde foi adicionada uma menor quantidade de lamas. Podendo-se concluir que a adição de lamas e de água com maior frequência parece tornar o processo de decomposição mais uniforme e previsível.

### **Erros**

Os erros que afectaram este trabalho foram, na sua maioria, desprezáveis. O erro mais significativo foi a existência de perdas por evaporação dos constituintes voláteis.

Os erros experimentais relacionados com o material utilizado foram mínimos, dada a grande precisão dos mesmos, consideração extensível aos aparelhos de medida empregues. Pensa-se, por isso, ser desnecessário discutir exaustivamente a incidência de erros nesta componente do trabalho. As regressões lineares utilizadas para calibração do HPLC foram de grande precisão, com coeficientes de correlação obtidos ente 0.9995 e 0.9999.

Contudo, é de referir que ao extrair a totalidade dos lixiviados se alterava o meio onde estes se estavam a produzir.

### **Sugestões para novos trabalhos**

Será de todo o interesse investigar o efeito destes parâmetros efectuando a recirculação de lixiviados e fazer um estudo sobre a quantidade ideal a recircular. Um estudo com diferentes quantidades e tipos de lamas seria também interessante.

Poder-se-iam fazer ainda ensaios com lixo colhido directamente de aterros e utilizar reactores de maiores dimensões, e se possível obter lixiviados de aterros reais, de modo a comparar os resultados e provocar menores alterações no meio aquando da recolha de lixiviados.

## 5. LISTA DE REFERÊNCIAS

- [1] “Atlas de Recursos Hídricos do Norte”, DRARN/Norte, Maio 1996
- [2] Bergstrom, L., Bramble, F., “Leaching of [Phenyl(U)-<sup>14</sup>C]Diuron in Field Lysimeters under Cold Climate Conditions”, [http:// www.nstl.gov/frozen/abstrdir/bergstrom178.html](http://www.nstl.gov/frozen/abstrdir/bergstrom178.html), 1997
- [3] Blakey, N., Archer, D., Reynolds, P., “Bioreactor Landfill: A Microbial Review”, Sardinia’ 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [4] Boaventura, R., “Caracterização e Tratamento de Lixiviados em Aterros Sanitários”, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal
- [5] Booth, S.D.J., Urfer, D., Pereira, G., Cober, K.J., “Assessing the Impact of a Landfill Leachate on a Canadian Waste Water Treatment Plant”, Water Environment Research, November / December 1996
- [6] Bressi, G., Signorini, F., Favali, F., Dugnani, L., Gandolla, M., “A Modular Solution for the Treatment of Leachate: First Results”, Sardinia’ 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [7] Brinkmann, U., Höring, K., Heim, M., Ehrig, H.J., “Effect of Pre-Composting on the long Term Behaviour of MSW Landfills”, Sardinia’ 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [8] Campbell, D., Caine, M., Meadows, M., Knox, K., “Enhanced Landfill Gas Production at Large-Scale Test Cells”, Sardinia’ 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [9] Carson, D.A., “Full-Scale Leachate-Recirculation MSW Landfill Bioreactor”, [http://128.6.70.23/html\\_docs/rrel/carson.html](http://128.6.70.23/html_docs/rrel/carson.html), 1997
- [10] Cartwright, K., “Methods of Waste Disposal”, <http://www.ul.cs.cmu.edu/books/groundwater/water077.html>, Illinois, 1996
- [11] Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmenn, R., “Landfilling of Waste: Leachate”, Chapman & Hall, Hampshire, England,

- [12] Christensen, T.H., Kjeldsen, P., "Landfill Emissions and Environmental Impact: An Introduction", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [13] Chugh, S., Clarke, W., Nopharatana, A., Pullammanappallil, P., Rudolph, V., "Degradation of Unsorted MSW by Sequential Batch Anaerobic Reactor", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [14] Clement, B., "Physical-Chemical Characterisation of 25 French Landfill Leachates", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [15] "Concentration of Constituents in Groundwater and Surface Water Due to Landfill Operation for Aerial Leakage of Leachate (10 Percent of Leachate Leaks to Groundwater)", <http://www.srs.gov/general/sci-tech/nepa/EA1079/TABLE7.html>
- [16] "Concentration of Constituents in Groundwater and Surface Water Due to Landfill Operation for Aerial Leakage of Leachate (50 Percent of Leachate Leaks to Groundwater)", <http://www.srs.gov/general/sci-tech/nepa/EA1079/TABLE8.html>
- [17] Cossu, R., Muntoni, A., Scolletta, A., Sterzi, G., "Utilisation of MSW Compost in Landfills: Effects on Leachate and Biogas Quality", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [18] Courant, P., Amar, D., Mandra, V., Maen, J., Coulomb, I., "Leachate Treatment Coupling by Membrane Reactor and Reverse Osmosis", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [19] Crowe, A., Piggott, A., "Leachate Migration Model", [http://dino.wiz.uni-kassel.de/model\\_db/mdb/lmm.html](http://dino.wiz.uni-kassel.de/model_db/mdb/lmm.html), 1997
- [20] Delolme, C., "Faecal Micro-organisms Development in Limed Organic Wastes", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [21] Diaz, J.L.G., Narea, M.S., Alcuturri, J.M.S., Ibarra, A.A., Monzón, I.T., Gonzalez, J.P., Lamia, M.F., "Estimating Material Losses in Sanitary Landfills Through Biological Degradation", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [22] "Disposal Methods", <http://hdrinc.com/hdrhot/1996eng.html>, , 1996
- [23] Driessen, J.H.A., Moura, M.L., Korzilius, E.P.E., Van Der Sloot, H.A., "The Sustainable Landfill", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995

- [24] Eiswirth, M., Hötzl, H., Lazar, C., Merkle, G.-P., "Leaky Landfills in Karst Areas as Source of Groundwater Contamination: Detection of Contaminant Flow Paths", [http://agksunl.bio\\_geo.uni-karlsruhe.de/home/matthias/edmonton.html](http://agksunl.bio_geo.uni-karlsruhe.de/home/matthias/edmonton.html), 1996
- [25] Eleazer, W.E., Odle, W.S., Wang, Y-S., Barlaz, M.A., "Biodegradability of Municipal Solid Waste Components in Laboratory-Scale Landfills", *Environmental Science & Technology*, 1997
- [26] Estrin, D., Rowe, R.K., "Landfill Design and the Regulatory System", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [27] Ettala, M., Rossi, E., "Leachate Treatment with New Evaporation Technology", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [28] Fällman, A-M., "Performance and Design of the Availability test for Measurement of Potentially Leachable Amounts from Waste Materials", *Environmental Science & Technology*, 1997
- [29] Ferrari, R., Del Rio, M., Bissolotti, G., Calvi, R., "Landfill Leachate Treatment in Wet Oxidation Plant", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [30] Furuta, H., Nakajima, S., Harada, H., "Calculation of Leachate Quantity and Capacity of Leachate Storage Basins", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [31] Gromadecki, F., "Changing of Leachate - Properties of Newer Sanitary Landfills and the Importance for Treatment", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [32] Grosse, D.W., Cook, K., "Treatment of Hazardous Landfill", [http://128.6.70.23/html\\_docs/rrel/grosse.html](http://128.6.70.23/html_docs/rrel/grosse.html), 1996
- [33] Guaiumi, A., Loshi, R., "Leachate Treatment: a Combined Process of Evaporation and Thermal Oxidation", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [34] Haas, C.N., Anotai, J., Engelbracht, R. S., "Monte Carlo Assessment of Microbial Risk Associated with Landfilling of Faecal Material", *Water Environment Research*, November/December 1996
- [35] Hjelm, O., "Incineration of MSW: Implications for Landfill Strategy and Leachate Management", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995

- [36] Hjelmar, O., Johannessen, L.M., Knox, K., Ehrig, H.J., Flyvbjerg, J., Winther, P., Christensen, T.H., "Composition and Management of Leachate from Landfills Within EU", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [37] Hogland, K.H.W., Jagodzinski, K., Meijer, J.E., "Landfill Mining Tests in Sweden", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [38] "Information Required for a Permit to Transport Sewage Sludge to Another Wastewater Treatment Plant or Out-of-State", <http://www.mde.state.md.es/permits/waste/sstrans.html>
- [39] "IRP Phase II - Configuration and Quantification", <http://www.137.240.85.40/tabp113.html>
- [40] Johannessen, L.M., Albinus, J., Dalgaard, H., Brehmer, A., "Time Frame for Controlled Leachate Release from Landfills", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [41] Johanson, E., Ejlertsson, J., Karlsson, A., Örlýgsson, J., Svensson, B.H., "Anaerobic Degradation of Perchloroethylene to Vinyl Chloride by micro-organisms in Waste", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [42] Kabbe, G., Roos, H.J., Wirtz, A., Forge, F., Schröder, H.F., Dohmenn, M., "Long-Term Emissions Behaviour of Sanitary Landfills", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [43] Kapetanios, E., Papadopoulos, A., Loizidou, M., Haralambous, K.J., "Physical-Chemical-Biological Treatment of Leachates from Stabilised Landfills", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [44] Karnchanawong, S., Ikeguchi, T., Karnchanawong, S., Koottatep, S., "Characteristics of Leachate Produced from Simulation of Landfill in a Tropical Country", Water Science Technology, Great Britain, 1995
- [45] Kettern, J., Steegmans, R., Maurer, C., "Optimisation and Cost Reduction in Biological-Chemical Oxidative Landfill Leachate Treatment", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [46] Kjeldsen, P., "Research - Soil and Groundwater Pollution", <http://www.imt.dtu.dk/research/waste.html>, 1996
- [47] Kjeldsen, P., "Research Project Related to Soil and Groundwater Pollution", <http://www.imt.dtu.dk/research/waste.html>, 1996

- [48] Knox, K., Gronow, J.R., "Pilot Scale Study of Denitrification and Contaminant Flushing During Prolonged Leachate Recirculation", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [49] Koo, J.K., Jang, W.Y., Yoon, S.P., Lee, N.H., "Study on Heavy Metal Attenuation Capacity to Reuse Old Landfill Soil as Cover Material of New Landfill", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [50] Kopp, V., Paris, I., Weber, F., "The Sustainable Landfill", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [51] Kromann, A., Ludvigsen, L., Christensen, T.H., "Degradability of Chlorinated organic Compounds in Landfills", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [52] Lallai, A., Loi, G., Vargiu, L., "Anaerobic Treatment of Landfill Leachate Using a Fixed Film Reactor", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [53] "Learn About Landfills", <http://www.webstock96.com/distrietb/north/environmental-center/enviro-landfills.html>, 1996
- [54] Lema, J.M., Mendez, R., Blazquez, R., "Characteristics of Landfill Leachates and Alternatives for Their Treatment: a Review", Water, Air and Soil Pollution, 1988
- [55] Lesage, S., Riemann, P., McBride, R.A., "Degradation of Organic Solvents in Landfill Leachates", Technology Transfer Conference, Proceedings, Toronto, Canada, 1989
- [56] Letcher, T.M., Jarmain, D., Daneel, R., Schutte, R., "Exploitation of Methane Gas from Landfill in South Africa", Technology Transfer Conference, Proceedings, Toronto, Canada, 1989
- [57] Lifshits, A., Shishkin, D., "Gas Production from Mixtures of Sewage Sludge and MSW", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [58] Linde, K., Jönsson, A.-S., "Treatment of Landfill Leachate by Reverse Osmosis and Nanofiltration", <http://www.membfound.lth.se/ChemEngl/res/Leach.html>, 1996
- [59] Maia, A., Jesus, G., "No Reciclar é Que Está o Ganho", Jornal de Notícias, 5 de Junho 1997
- [60] Maier, T.B., Steinhauser, E.S., Vasuki, N.C., Pohland, F.G., "Integrated Leachate and Landfill Gas Management", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995

- [61] Maile, A., Bidlingmaier, W., "Lysimeter Studies on Water-Balance and Water-Quality of Contaminated Soil Landfill", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [62] Martín, M.A.G., Auzmendi, I.A., Olozaga, C.P., "Landfill Leachate: Variation of Quality with Quantity", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [63] Martín, M.A.G., Auzmendi, I.A., Olozaga, C.P., "Multivariate Analysis of Leachate Analytical Data from Different Landfills in the Same Area", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [64] Mendez, R., Lema, J.M., Blazquez, R., Pan, M., Forjan, C., "Characterisation, Digestibility and Anaerobic Treatment of Leachates from Old and Young Landfills", Water Science Technology, Great Britain, 1989
- [65] Mlaouhi, A., Labiadh, S., Depeyre, D., Verstraete, W., "Present Situation and Prospects of Solid Waste Management in Tunisia", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [66] "MSW Landfills", <http://bader.engr.ucf.edu/classes/env4341/landfill.html>, 1997
- [67] Muntoni, A., Manca, M.G., Demuro, M., "An Integrated Model for the Prediction of Landfill Emissions", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [68] Nielsen, P.H., Bjarnadóttir, H., Winter, P.L., Christensen, T.H., "In Situ and Laboratory Studies on the Fate of Specific Organic Compounds in an Anaerobic Landfill Leachate Plume, 2. Fate of aromatic and Chlorinated Aliphatic Compounds", Journal of Contaminant Hydrology, 1995
- [69] Nilsson, P., Åkesson, M., "Comparisons of Emissions from Different Test Cells", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [70] Nolting, B., Gössele, P., Wefer, H., Bender, M., "Use of Water Balances for Landfill Site Monitoring", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [71] O'Leary, P., Walsh, P., "Solid Waste Landfills", Waste Age, 1992 e <http://epdwww.engr.wisc.edu/iscourses/landfill.html>, 1995

- [72] Parsons, R., "Water Balance Method to Predict Leachate Generation: Geohydrological Experiences", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [73] Pavan, P., Musacco, A., Battistoni, P., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., "Leachate Treatment Trough Thermophilic Anaerobic Co-Digestion with Organic Fraction-MSW", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [74] Peters, T., "Volume Reduction of Leachate Concentrates with Modules for Nanofiltration and Reverse Osmosis", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [75] Peters, T.A. "Purification of Landfill Leachate with Membrane Technology", WQI September / October 1996
- [76] Pinho, I.A.C., "Caracterização de Lixiviados em Aterros Sanitários", Universidade do Minho, Braga, 1996
- [77] Pohland, F. "Landfill Bioreactors: Fundamentals and Practice", WQI September / October 1996
- [78] Pohland, F.G., Al-Yousfi, A.B, "Design and Operation of Landfills for Optimum Stabilisation and Biogas Production", Technology Transfer Conference, Proceedings, Toronto, Canada, 1989
- [79] "Prevent Repetition of Landfill Release", Corvallis Gazette - Times, <http://www.gtconnect.com/gtonline/subscriber/opinion/1996/april/28/lopi28.html>, 1996
- [80] Qasim, S.R., Burchinal, J.C.; "Leaching from Simulated Landfill", Journal WPCF, Março 1970
- [81] Raveh, A., Avnimelech, Y., "Leaching of Pollutants from Sanitary Landfill Models", Journal WPCF, November 1979
- [82] Rechcigl, J.E., "Soil Amendments and Environmental Quality", Lewis Publications, p. 199-247, Boca Raton, 1995 e <http://www.envirodirectory.com/index/data/1049.html>
- [83] "Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide", <http://BEST/Integration-Technologies/refguide.html>, 1996
- [84] Rieger, A., Bidlingmaier, W., "Investigations Regarding Landfill Behaviour of Different Pre-Treated Waste", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995

- [85] Robinson, H.D., Chen, C.K., Formby, R.W., Carville, M.S., "Treatment of Leachates from Hong Kong Landfills with Full Nitrification and Denitrification", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [86] Rome, L., Gronow, J., "Leachate Recirculation in the UK: An Overview of Research Projects", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [87] Rowe, R.K., "Leachate Characteristics for MSW Landfills", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [88] Rügge, K., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., "Distribution of Organic Compounds from Municipal Solid Waste in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark)", Environmental Science & Technology, 1995
- [89] Salonich, J.M., "Ammonia Reduction Treatability Study", <http://www.graphicsrus.com/natural/casestudy2.html>, 1994
- [90] Seyfried, C.F., Baumgarten, G., "Operation Experiences and Running Cost of Leachate Treatment Plant", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [91] Silvey, P., Blackall, L.L., "A Study of the Microbial Ecology of MSW", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [92] Sletten, R.S., Benjamin, M.M., Horng, J.J., Ferguson, J.F., "Physical-Chemical Treatment of Landfill Leachate for Metals Removal", Wat. Res., Great Britain, 1995
- [93] "Sludge by Another Name Can Still be a Problem", <http://iisd1.iisd.ca/pcdf/meadows/sludge.html>
- [94] "Sludge Disposal", <http://www.esb.ucp.pt/~bungah/sludge/sludge.html>
- [95] Stegmann, R., "Concepts of Waste Landfilling", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [96] Swarbrick, G., Lethlean, J., Pantelis, G., "Physical and Bio-Chemical Modelling of Solid Waste", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [97] Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S., "Integrated Solid Waste Management", McGraw-Hill, Inc, USA, 1993

- [98] Teplitzky, A.L., "Municipal Landfill Regulations in the U.S.: Overview and Update", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [99] Thornloe, S.A., Friedrich, S., Barlaz, M.A., Ranjithan, R., Weitz, K.A., Kong, E.J., Nishtala, S., Wiles, C., Shepherd, P.B., Ham, R.K., "U.S. Research to Conduct Life-Cycle Study to Evaluate Alternative Strategies for integrated Waste Management", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [100] Torres-Castillo, R., Mata-Alvarez, J., "Leachate Recirculation Flow Rate on a Two Phase Digestion Process", Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion. Bologna, Italy, May 22-26, 1988
- [101] "Use of Woodwaste", <http://www.agf.gov.bc.ca/agric/environ/nursery/nursry07.html>, 1997
- [102] Viturtia, A.M., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Traverso, P.G., "Description of a Two-Phase Fermentation System for the Anaerobic Digestion of Municipal Organic Wastes", Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion. Bologna, Italy, May 22-26, 1988
- [103] Wall, D.K., Zeiss, C., "Municipal Landfill Biodegradation and Settlement", Journal of Environmental Engineering, Março 1995
- [104] Walsh, M.J., "Sludge Handling and Disposal - An American Perspective", WQI, 1995
- [105] Watson, R., Huang, C.P., "Treatment Alternative for Sanitary Landfill Leachate", Twenty-Fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Proceedings, Techomic, Lencaster, U.S.A., 1993
- [106] "WQA Glossary of Terms", Water Quality Association, <http://www.wqa.org/WQIS/Glossary/1-list.html>, 1995
- [107] Yuen, S.T.S., Styles, J.R., McMahon, T.A., "An Active Landfill Management by Leachate Recirculation: A Review and an Outline of a Full-Scale Project", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995
- [108] Yuen, S.T.S., Styles, J.R., McMahon, T.A., "Process-Based Landfills Achieved by Leachate Recirculation - A Critical Review and Summary", Centre for Environmental Applied Hydrology Report, University of Melbourne, 1994
- [109] Zanetti, M.C., Chiampo, F., Cometto, D., Silvestro, G., Conti, R., "Biogas Production Varying Landfill Conditions", Technology Transfer Conference, Proceedings, Toronto, Canada, 1989

- [110] Zevenbergen, C., Reeuwijk, L.P.V., Bradley, J.P., Keijzer, J., Kroes, R., "Leaching of Heavy Metal from MSW Incineration Bottom Ash in a Disposal Environment", Sardinia' 95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, CISA, Cagliari, Italy, 1995

## Anexo A - Precipitação

**Tabela A.1 - Distribuição geográfica da precipitação anual [1]**

<b>Precipitação Anual nas Regiões Hidrográficas de Portugal</b>					
Zona	Área (km <sup>2</sup> )	Precipitação média anual			
		altura (mm/ano)		volume (hm <sup>3</sup> /ano)	
		ano médio	ano seco (10%)	ano médio	ano seco (10%)
Região do Norte	24896	1188	748	29578	18628
Região do Centro (Vouga e Mondego)	10458	1199	755	12535	7900
Lisboa e Vale do Tejo	27877	837	548	23326	15285
Alentejo	21803	625	411	13635	8959
Algarve	3780	624	398	2359	1504
<b>Portugal</b>	<b>88814</b>	<b>917</b>	<b>589</b>	<b>81433</b>	<b>52277</b>

<b>Precipitação Média Anual nas Sub-Regiões Hidrográficas do Norte</b>					
Zona	Área (km <sup>2</sup> )	Precipitação média anual			
		altura (mm/ano)		volume (hm <sup>3</sup> /ano)	
		ano médio	ano seco (10%)	ano médio	ano seco (10%)
Litoral Norte (Minho, Lima, Cávado, Ave)	5740	1811	1175	10395	6745
Leça e Douro Litoral (Paiva, Sousa, Tâmega, Corgo, Távora)	8026	1286	793	10321	6365
Douro Interior (Tua, Sabor, Côa)	11130	796	496	8862	5519
<b>Região Norte</b>	<b>24896</b>	<b>1188</b>	<b>748</b>	<b>29578</b>	<b>18628</b>

<b>Precipitação Anual nas Sub-Regiões Hidrográficas da Região Norte, em Percentagem dos Valores Globais de Portugal</b>					
Zona	Área (km <sup>2</sup> )	Precipitação média anual			
		altura (mm/ano)		volume (hm <sup>3</sup> /ano)	
		ano médio	ano seco (10%)	ano médio	ano seco (10%)
Litoral Norte (Minho, Lima, Cávado, Ave)	6%	198%	200%	13%	13%
Leça e Douro Litoral (Paiva, Sousa, Tâmega, Corgo, Távora)	9%	140%	135%	13%	12%
Douro Interior (Tua, Sabor, Côa)	13%	87%	84%	11%	11%
<b>Região Norte</b>	<b>28%</b>	<b>130%</b>	<b>127%</b>	<b>36%</b>	<b>36%</b>

## **Anexo B - Metodologias de Análise**

Neste anexo apresentam-se os protocolos de análise das características controladas.

### **B.1 - pH**

O pH das amostras foi medido através de um medidor de pH ORION pHmeter, modelo 420A, usando um eléctrodo combinado.

### **B.2 - Amónia**

O teor em amónia foi determinado por colorimetria recorrendo ao espectrofotómetro MERCK RQflex Reflectoquant, usando “kits” de análise, “Ammonium Test”, nas gamas 0.2-7.0 mg  $\text{NH}_4^+$ /l e 20-180 mg  $\text{NH}_4^+$ /l.

### **B.3 - CQO - Carência Química de Oxigênio**

A Carência Química de Oxigênio (CQO), é usada como uma medida do oxigênio equivalente à fração orgânica da amostra susceptível de ser oxidada por um oxidante químico energético. Para certos tipos de amostras a CQO pode ser empiricamente relacionada com a Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO), Carbono Orgânico ou Matéria Orgânica. Depois de estabelecida a correlação, esta análise é útil para efeito de monitorização e controlo.

O método de refluxo com dicromato é preferível a outros que usem outros oxidantes, devido à sua maior capacidade de oxigenação, aplicabilidade a uma grande variedade de amostras e facilidade de manipulação.

A maioria dos compostos orgânicos é oxidada a 95-100% do valor teórico. A piridina e outros compostos do mesmo tipo apenas são oxidados enquanto estiverem em contacto com o oxidante. A amónia, quer da amostra quer a libertada a partir da matéria orgânica que contém azoto, só é oxidada na presença de uma concentração significativa de iões cloreto livres.

#### **B.3.1.1 - Selecção do Método**

O método de refluxo aberto é o mais utilizado para uma grande variedade de amostras com valores de CQO entre 5 e 50 mg O<sub>2</sub>/l, no qual, de preferência, se usam grandes volumes de amostra. Os métodos de refluxo fechado são mais económicos no que se refere ao uso de reagentes de sais metálicos, mas é necessário homogeneizar as amostras que contenham sólidos suspensos para obter resultados reprodutíveis. As ampolas e tubos com reagentes previamente medidos encontram-se disponíveis comercialmente.

#### **B.3.1.2 - Interferências e Limitações**

Os compostos alifáticos voláteis de cadeia aberta são oxidados em pequena extensão. Isto ocorre em parte devido ao facto dos compostos orgânicos voláteis estarem presentes no espaço gasoso não entrando em contacto com o líquido oxidante. Consegue-se uma oxidação mais efectiva destes compostos alifáticos de cadeia aberta adicionando sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como catalisador. Contudo, o Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reage com o cloro, bromo e iodo originando precipitados que só são oxidados parcialmente. As interferências devidas à presença de haletos podem ser grandemente ultrapassadas, embora, pensa-se, não completamente, por complexação com sulfato de mercúrio (HgSO<sub>4</sub>) antes de iniciar o refluxo. Embora, seja aconselhável 1 g de HgSO<sub>4</sub> para 50 ml de amostra, pode usar-se uma quantidade menor quando a concentração de cloretos for inferior a 2000 mg/l, desde que se mantenha uma relação HgSO<sub>4</sub>:Cl de 10:1. Não se usa este método para amostras que contenham mais de 2000 mg Cl/l. Existem outras técnicas para determinar a CQO em águas salinas.

Os nitritos (NO<sub>2</sub>) apresentam uma CQO de 1.1 mg O<sub>2</sub>/mg NO<sub>2</sub>-N. Esta interferência é normalmente considerada insignificante e por isso desprezada, uma vez que as concentrações de NO<sub>2</sub>-N nas águas raramente excedem 1 ou 2 mg de NO<sub>2</sub>-N/l. Para eliminar uma interferência significativa de NO<sub>2</sub>, adiciona-se 10 mg de ácido sulfâmico por cada mg de NO<sub>2</sub>-N presente no volume de amostra usado; adiciona-se a mesma quantidade de ácido sulfâmico ao recipiente de refluxo que contém o branco de água destilada.

As espécies inorgânicas reduzidas tais como o ião ferroso, sulfureto, manganésio, manganoso, etc., são quantitativamente oxidadas nas condições de ensaio. Para amostras que contenham quantidades significativas destas espécies pode assumir-se a oxidação a partir da concentração inicial das espécies interferentes e corrigir o valor obtido para a CQO.

### B.3.1.3 - Amostragem e Preservação das Amostras

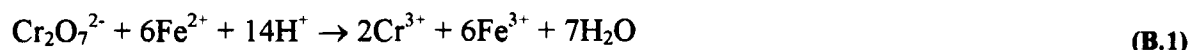
As amostras devem ser recolhidas em fracos de vidro. Analisa-se de imediato as amostras instáveis. Se isso não for possível, preservam-se por acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a pH ≤ 2. As amostras com sólidos sedimentáveis devem ser bem homogeneizadas.

Efectuam-se diluições prévias para amostras que tenham CQO elevada, de forma a reduzir o erro inerente à medição de pequenos volumes de amostra.

### B.3.2 - Método Titulométrico - Refluxo Fechado

Este método baseia-se no facto da maioria dos compostos orgânicos serem oxidados por uma mistura de ácido crómico e sulfúrico, em ebulição.

A amostra é refluxada numa solução fortemente ácida com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) em excesso, na presença de um catalisador (Ag<sup>+</sup>). Após a digestão, a quantidade de dicromato de potássio reduzida é quantificada por titulação com sulfato de ferro e amónio



e relacionada com o valor de CQO da amostra



O tempo padrão de 2 horas para o refluxo pode ser reduzido, se verificar que períodos mais curtos asseguram os mesmos resultados.

#### B.3.2.1 - Equipamento

**Recipiente de digestão:** de preferência usam-se tubos de cultura de borossilicato, 16\*150 mm, 20\*150 mm ou 25\*150 mm, com obturadores roscados revestidos com TFE. Como alternativa, usam-se ampolas de borossilicato, 10 ml de capacidade e com um diâmetro de 19 a 20 mm.

**Bloco de aquecimento:** de liga de alumínio, com 45 a 50 mm de altura e com aberturas de tamanho suficiente para se ajustarem aos tubos de cultura ou ampolas.

**Bloco de digestão ou estufa:** para operar a  $150\pm 2^\circ\text{C}$ .

Nota: os graves danos que podem surgir nos obturadores da maioria dos tubos de cultura durante o período de digestão, estes são uma potencial fonte de contaminação e aumentam as probabilidades de perda. Só se deve usar uma estufa para a digestão em tubos de cultura, depois de saber que 2h de exposição a  $150^\circ\text{C}$  não danificam os obturadores.

**Selador de ampolas:** usa-se apenas um selador mecânico, de modo a garantir que os selos sejam consistentes e resistentes.

**Agitador de vórtex.**

**Bureta de 2 ml.**

**Agitador.**

**Copos de vidro de 25 ml.**

**Balões volumétricos de 100 ml.**

**Pipetas graduadas de 5 ml.**

### **B.3.2.2 - Reagentes**

**Solução de digestão de dicromato de potássio, 0.0167:** adiciona-se 50 ml de água destilada, 4.913 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{SO}_4$ , reagente de grau 1, previamente seco a  $103^\circ\text{C}$  durante 2 h, 167 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e 33.3 g de  $\text{HgSO}_4$ . Dissolve-se, deixa-se arrefecer até à temperatura ambiente e dilui-se a 1000 ml.

**Reagente de ácido sulfúrico:** adiciona-se  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  puro, em cristais ou em pó, a ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 5.5 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$ . Deixa-se em repouso 1 ou 2 dias para dissolver a  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

**Indicador de ferroína:** Dissolve-se 1.485 g de monohidrato de fenantrolina e 695 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em água destilada e dilui-se até 100 ml. (De preferência este indicador deve ser comprado já preparado).

**Solução titulante de sulfato de amónio ferroso (FAS)  $\approx 0.10\text{ M}$ :** dissolve-se 39.2 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água destilada. Adiciona-se 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Arrefece-se e dilui-se até 1000 ml. Padroniza-se a solução diariamente com uma solução padrão de digestão.

**Ácido sulfâmico:** só necessário se pretender eliminar a interferência de nitritos.

**Solução padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP):** tritura-se levemente e depois seque a  $120^\circ\text{C}$  até peso constante o hidrogenoftalato de potássio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ). Dissolve-se 212.5 mg em água destilada e dilui-se a 1000 ml. O KHP tem uma CQO teórica de 1.176 mg de  $\text{O}_2/\text{mg}$ , e a solução anterior tem uma CQO teórica de 250 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ . Esta solução é estável durante 3 meses se for guardada num frigorífico, e se não for visível desenvolvimento biológico.

### B.3.2.3 - Procedimento

A amostra deve conter um valor de CQO inferior a 250 mg O<sub>2</sub>/l. Devem-se efectuar diluições caso necessário e analisar em duplicado.

Lavam-se os tubos e os obturadores com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 20% antes de serem usados pela 1ª vez para evitar a contaminação. Recorre-se à tabela B.1 para obter os volumes adequados da amostra e do reagente.

**Tabela B.1 - Quantidade de amostras e de reagentes para vários recipientes de digestão.**

RECIPIENTE DE DIGESTÃO	AMOSTRA (ml)	SOLUÇÃO DE DIGESTÃO (ml)	REAGENTES DE ÁCIDO SULFÚRICO (ml)	VOLUME FINAL TOTAL (ml)
<b>Tubos de Cultura</b>				
16*150 mm	2.5	1.5	3.5	7.5
20*150 mm	5.0	3.0	7.0	15.0
25*150 mm	10.0	6.0	14.0	30.0
<b>Ampolas Padrão</b>				
10 ml	2.5	1.5	3.5	7.5

Coloca-se a amostra no tubo de cultura ou ampola e adiciona-se a solução de digestão. Deita-se cuidadosamente o reagente de ácido sulfúrico na parte inferior do recipiente, de modo a formar-se uma camada de ácido sob a camada amostra - solução de digestão. Fecham-se os obturadores dos tubos ou selam-se as ampolas com firmeza e invertem-se várias vezes até que os reagentes se misturem completamente.

**ATENÇÃO:** Usa-se uma protecção para o rosto e protegem-se as mão do calor produzido enquanto se mexe o conteúdo dos tubos ou ampolas. Antes de ligar o aquecimento deve homogeneizar-se cuidadosamente a mistura a refluxar para evitar o aquecimento local no fundo do balão e a possível projecção do conteúdo do tubo ou ampola.

Colocam-se os tubos ou ampolas previamente agitados no vórtex, no bloco de digestão ou estufa pré-aquecido a 150 °C e deixam-se refluxar durante 2 horas. Deixam-se que arrefeçam até à temperatura ambiente e colocam-se no suporte para os tubos.

Transfere-se o conteúdo de cada tubo para um goblé para titulação (verte-se completamente e lava-se o tubo com água destilada, juntando ao goblé). Adiciona-se 1 a 2 gotas de indicador de ferroína e uma barra de agitação magnética. Procede-se à titulação com FAS 0.1 M mantendo a solução com agitação.

**O ponto final é detectado pela mudança de cor de azul esverdeado para castanho avermelhado.**

Procede-se do mesmo modo (digestão e titulação) para o branco que contém reagentes e um volume de água destilada igual ao de amostra, bem como para uma ou duas soluções padrão de KHP. Para padronizar a solução de FAS titula-se uma mistura igual ao branco sem digestão.

#### B.3.2.4 - Cálculos

$$\text{CQO (mg O}_2\text{/l)} = \frac{(\text{FASb} - \text{FASa}) * \text{FASM} * 8000}{\text{ml de amostra}} \quad (\text{B.3})$$

FASb - ml de solução de FAS usados para titular o branco  
FASa - ml de solução de FAS usados para titular a amostra  
FASM - molaridade da solução de FAS

$$\text{FASM} = \text{TIT} * \frac{0.10}{\text{FASg}} \quad (\text{B.4})$$

TIT - ml de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.0167 titulada  
FASg - ml de solução de FAS gastos na titulação

#### B.3.2.3 - Precisão e Exactidão

Foram testadas por 5 laboratórios 48 amostras sintéticas contendo hidrogenofalato de potássio e NaCl. Para uma CQO de 193 mg  $\text{O}_2\text{/l}$ , na ausência de cloro, o desvio padrão foi de  $\pm 17$  mg  $\text{O}_2\text{/l}$  (coeficiente de variação de 8.7%). Para uma CQO média de 212 mg  $\text{O}_2\text{/l}$  e 100 mg de  $\text{Cl}^-\text{/l}$ , o desvio padrão foi de 20 mg  $\text{O}_2\text{/l}$  (coeficiente de variação de 9.6%).

## **B.4 Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)**

### **B.4.1 Introdução e Objectivos**

A cromatografia líquida de elevada eficiência é um processo de separação em que a amostra é arrastada por um eluente líquido (fase móvel) através de um adsorvente também líquido (fase estacionária) que reveste um suporte líquido inerte finamente dividido. Os componentes da amostra migram através da coluna a diferentes velocidades devido à sua solubilidade, tamanho, carga, afinidade e polaridade.

Um sistema de HPLC é constituído principalmente por uma bomba, um sistema de injeção, uma coluna e um detector.

A fase móvel (eluente) é aspirada a partir de um reservatório por uma bomba e circula por todo o sistema a uma pressão relativamente elevada. A bomba possui indicadores de pressão e caudal e um sistema de corte para o caso de sobrepressão. A montante da bomba coloca-se normalmente um filtro para evitar entrada de pequenas partículas no sistema.

A amostra é introduzida por uma seringa no sistema de injeção (constituído por um “loop” de volume fixo) e arrastada pelo eluente através da coluna cromatográfica que contém a fase estacionária. A coluna é colocada usualmente a jusante de uma pré-coluna que funciona como filtro para as amostras injectadas. Muitas separações são efectuadas a temperatura superior à ambiente, sendo necessário nesse caso introduzir a coluna no forno.

À saída da coluna, as substâncias individualizadas passam por um sistema de detecção (ex.: espectrofotómetro, refractómetro) que pode estar acoplado a um registador ou um computador possuindo “software” adequado à aquisição e processamento de dados.

### **B.4.2 Equipamento, Material e Reagentes**

#### **Equipamento**

- cromatógrafo para HPLC constituído por:
- coluna “organic acids” da Chrompack (300 mm \* 6.5 mm)
- bomba Jasco 880-Pu
- detector UV/Vis Jasco 870-UV
- forno com termostato
- computador com “software” PCI para aquisição e processamento de dados
- impressora de 24 agulhas
- balança analítica com precisão de 0.0001 g

## **Material**

- seringa Hamilton para HPLC de 25  $\mu$ l
- porta-filtro e membranas de filtração com  $\phi$ = 2.5 cm e porosidade de 0.25  $\mu$ m
- seringas de plástico de 2.5 e 5.0 ml
- frascos de 5 ml para guardar amostras
- balão volumétrico de 100 ml
- 5 balões volumétricos de 25 ml

## **Reagentes**

- ácido láctico
- ácido fórmico
- ácido acético
- ácido propiónico
- ácido iso-butírico
- ácido n-butírico

### **B.4.3 Procedimento Experimental**

#### **Quantificação de Ácidos Orgânicos Voláteis (Láctico, Fórmico, Acético, Propiónico, iso-Butírico e n-Butírico) numa Amostra**

##### **Estabelecimento das condições operatórias do cromatógrafo**

1. prepara-se o eluente (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0.01 N) em quantidade suficiente para a realização do trabalho (500 ml). Filtra-se com uma membrana de 0.45  $\mu$ m de porosidade;
2. liga-se o computador. Corre-se o programa PCI. Prepara-se o programa para efectuar a aquisição de dados;
3. liga-se a bomba do cromatógrafo e retira-se o ar existente na tubagem com uma seringa fazendo “bypass”. Aumenta-se o caudal até 0.1 ml/min. Deixa-se estabilizar a pressão e aumenta-se de novo o caudal para 0.2 ml/min.
4. selecciona-se, no módulo de controlo do forno, a temperatura para 60 °C;
5. liga-se o controlo de aquecimento do forno e deixa-se estabilizar a temperatura durante aproximadamente 30 minutos;
6. aumenta-se o caudal gradualmente entre 0.2 e 0.7 ml/min, deixando estabilizar a pressão entre cada aumento;
7. liga-se o detector de UV e selecciona-se a lâmpada de deutério para um comprimento de onda de 210 nm;
8. carrega-se no botão de “Start” e visualiza-se o sinal com atenuação baixa (2 ou 3) para aquilatar da estabilidade da linha de base.

### Construção das curvas de calibração (método do padrão externo)

1. prepara-se uma solução padrão com cerca de 1000 mg<sup>l</sup> (pesados com precisão de 0.1 mg) de cada um dos seguintes ácidos: láctico, fórmico, acético, propiónico, iso-butírico e n-butírico. Anota-se as concentrações exactas. Usando-se um único balão de 100 ml;
2. a partir da solução anterior prepara-se por diluição, 4 soluções com as seguintes concentrações aproximadas de cada ácido: 500 mg/l, 250 mg/l, 100 mg/l e 50 mg/l. Usando-se balões de 50 ml;
3. transfere-se cada uma das 5 soluções para frascos de amostras, que se selam e etiquetam convenientemente;
4. verifica-se se o sistema de aquisição de dados está preparado para receber o sinal do detector;
5. começa-se pela utilização da solução mais diluída. Lava-se a seringa 10 vezes com a amostra, desprezando os líquidos de lavagem;
6. lava-se e encher o “loop” do sistema de injeção com um volume correspondente a 3 ou 4 seringas;
7. injecta-se a amostra (carregar no botão “start”) e espera-se o final da análise, mantendo a seringa no injector. Anota-se o nome do ficheiro que contém o cromatograma. Devem-se fazer pelo menos duas injeções com resultados concordantes;
8. repete-se os procedimentos f) e g) para todas as soluções padrão;
9. identificam-se os picos correspondentes aos 3 ácidos, para tal injectar soluções de cada um dos ácidos em separado. Anota-se numa tabela o tempo de retenção de cada ácido.

### Análise da Amostra

1. centrifuga-se e filtra-se a amostra através de uma membrana de 0.2 µm de porosidade para um frasco de amostras;
2. fazem-se duas injeções da amostra desconhecida, com resultados concordantes;
3. identificam-se os picos correspondentes aos ácidos a quantificar.

### Desligar o Cromatógrafo

1. desliga-se o termostato;
2. desliga-se o detector;
3. reduz-se gradualmente o caudal de eluente até 0.01 ml/min;
4. desliga-se a bomba.

### B.4.4 Curvas de Calibração Obtidas

Apresentam-se agora as curvas de calibração obtidas e análise da respectiva precisão. Onde:

A - área do pico obtida no cromatograma

C - concentração do ácido (ppm)

**Tabela B.2 - Curvas de calibração obtidas no HPLC**

ÁCIDO ORGÂNICO VOLÁTIL	CURVA DE CALIBRAÇÃO	ANÁLISE DE PRECISÃO
Ácido Láctico	$A = 15370.9 + 845.2 C$ (ppm)	$r = 0.9999$ $\sigma^2 (y) = 80685196$ $\sigma^2 (b) = 31.7$ $\sigma^2 (a) = 80685164$
Ácido Fórmico	$A = -12439.3 + 2045.5 C$ (ppm)	$r = 0.9998$ $\sigma^2 (y) = 532808627$ $\sigma^2 (b) = 249.2$ $\sigma^2 (a) = 532808378$
Ácido Acético	$A = -1648.4 + 1056.9 C$ (ppm)	$r = 0.9999$ $\sigma^2 (y) = 141218142$ $\sigma^2 (b) = 32.5$ $\sigma^2 (a) = 141218109.8$
Ácido Propiónico	$A = -9184.3 + 908.1 C$ (ppm)	$r = 0.9996$ $\sigma^2 (y) = 93015388$ $\sigma^2 (b) = 39.3$ $\sigma^2 (a) = 93015348$
Ácido iso-Butírico	$A = -9988.7 + 1368.1 C$ (ppm)	$r = 0.9995$ $\sigma^2 (y) = 3686457308$ $\sigma^2 (b) = 161.2$ $\sigma^2 (a) = 368457147$
Ácido n-Butírico	$A = 4456.1 + 976.1 C$ (ppm)	$r = 0.9999$ $\sigma^2 (y) = 63338956.25$ $\sigma^2 (b) = 25.7$ $\sigma^2 (a) = 63338931$

## B.5 - Sólidos

Entende-se por Sólidos a matéria suspensa ou dissolvida numa amostra de efluente. O termo Sólidos Totais aplica-se ao resíduo seco obtido após secagem a 105 °C. Os Sólidos Voláteis são o peso perdido por ignição a 550±50 °C. Os Sólidos Suspensos Totais e os Sólidos Suspensos Voláteis são a parte dos sólidos totais que pode ser retirada por filtração.

### B.5.1 - Sólidos Totais e Sólidos Voláteis Totais

#### B.5.1.1 - Procedimento

Efectuam-se as determinações em triplicado (volumes diferentes: o volume da amostra deve ser tal que o resíduo total deve estar entre 2 e 200 mg).

1. Liga-se a mufla e regula-se a potência de aquecimento para 100%, quando a temperatura atinge 450 °C (cerca de 5 min depois) baixa-se a potência de aquecimento para 30%.
2. Coloca-se um cadinho na mufla durante 30 min; retira-se e pesa-se após arrefecer num exsiccador (*mc* gramas).
3. Enche-se o cadinho com *V* ml de amostra.
4. Coloca-se o cadinho na estufa a 105 °C e deixa-se evaporar até que o peso seja constante (24 horas).
5. Pesa-se o cadinho com o resíduo seco depois de deixar arrefecer no exsiccador (*me* gramas).
6. Efectua-se a ignição do resíduo numa mufla a 550±50 °C durante 30 minutos.
7. Pesam-se os cadinho após deixar arrefecer (*mm* gramas).
8. Limpam-se os cadinhos.

#### B.5.1.2 - Cálculos

$$\text{Sólidos Totais (g ST/l)} = \frac{(me - mc) * 1000}{V} \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Sólidos Voláteis (g SV/l)} = \text{Sólidos Totais} - \text{Cinzas} = \frac{(me - mm) * 1000}{V} \quad (\text{B.6})$$

## B.5.2 - Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis

### B.5.2.1 - Procedimento

Efectuam-se as determinações em triplicado (o volume da amostra deve ser tal que o resíduo total deve estar entre 2 e 200 mg). Considera-se  $V$  como sendo o volume da amostra.

1. Lavam-se os filtros (fibra de vidro) com 3 porções de 20 ml de água destilada.
2. Coloca-se um filtro + cadinho de porcelana até peso constante (cerca 30 min).
3. Retira-se da mufla o cadinho (numerado) com o filtro de fibra de vidro e deixam-se os cadinhos com os filtros arrefecerem a peso constante num exsiccador.
4. Pesa-se o cadinho com o filtro (*m<sub>cf</sub>* gramas).
5. Coloca-se o filtro num sistema de filtração, filtra-se a amostra.
6. Deixa-se secar na estufa, o cadinho com a amostra até que o peso seja constante (24 horas).
7. Pesa-se o cadinho com o resíduo seco depois de se deixar arrefecer no exsiccador (*m<sub>fe</sub>* gramas).
8. Coloca-se o cadinho numa mufla a  $550 \pm 50$  °C durante 30 minutos.
9. Pesam-se os cadinho de porcelana após arrefecimento num exsiccador (*m<sub>fm</sub>* gramas).
10. Limpam-se os cadinhos.

### B.5.2.2 - Cálculos

$$\text{Sólidos Suspensos Totais (g SST/l)} = \frac{(m_{fe} - m_{cf}) * 1000}{V} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{Sólidos Suspensos Voláteis (g SSV/l)} = \frac{(m_{fe} - m_{fm}) * 1000}{V} \quad (\text{B.8})$$

## B.5.3 - Equipamentos e Materiais

Mufla.

Estufa de secagem.

Bomba centrífuga.

Exsiccador.

Balança analítica.

Aparelho de filtração e trompa de água.

Cadinhos de porcelana de 50 ml.

Filtros de fibra de vidro 0.45  $\mu\text{m}$  (tipo Milipore AP 40, Gelman A/E)

Pipeta graduada de 20 ml.

## B.6 - Metais Pesados

Os metais pesados foram determinados por Absorção Atômica, para o efeito foi utilizado o espectrofotómetro, Varian modelo Spectra AA.250plus.

Preparam-se 5 padrões dentro do comprimento de onda a utilizar.

Preparam-se as amostras a analisar:

- filtrar com uma membrana 0.45  $\mu\text{m}$  ou centrifugar
- acidificar as amostras para  $\text{pH} < 2$  com ácido nítrico (cerca de 1.5 ml)

Vê-se se o tubo de aspiração está desentupido, se não fazê-lo com um arame.

Introduz-se a lâmpada do elemento no carregador do aparelho.

Introduz-se no computador o elemento a analisar, a posição da lâmpada no carregador, a corrente da lâmpada e o comprimento de onda.

Optimiza-se a posição da lâmpada e a do carregador.

Ligam-se os gases, faz-se a ignição da chama e deixa-se o aparelho estabilizar durante cerca de 30 minutos.

Optimiza-se o sinal recorrendo a água ultra-pura e a um padrão intermédio, regulam-se os gases de modo a obter o máximo de sinal.

Introduzem-se os valores dos padrões e as unidades de leitura.

Faz-se a curva de calibração recorrendo aos 5 padrões.

Faz-se a leitura da concentração das amostras.

