



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

**Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos
pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar**

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

José Miguel dos Santos Moreira

Dissertação de Mestrado

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura (Orientador)

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Doutor Vítor Vilar (Co-orientador)

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Julho de 2009

Editado por:

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, 2008/2009*, da *Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.

Presidente do júri

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho contou com a ajuda de diversas pessoas às quais gostaria de agradecer:

Ao Doutor Rui Boaventura pela disponibilidade e orientação científica que se revelaram de enorme importância para a realização da tese.

Ao Doutor Vítor Vilar pela orientação, permanente disponibilidade e apoio nos longos trabalhos experimentais, sem o qual seria impossível a realização.

À ETAR do Freixo pela cedência da biomassa.

Ao Senhor Nuno Santos por toda a simpatia, disponibilidade e apoio na recolha do efluente.

À D. Maria do Céu, à Engenheira Liliana Pereira, à Doutora Sílvia Santos e à Mestra Carmen Rodrigues por toda a simpatia e ajuda.

À EFACEC Ambiente por fornecer os meios necessários à realização do trabalho experimental.

A toda a minha família.

Resumo

Os processos avançados de oxidação (PAOs) têm demonstrado ser uma opção muito interessante no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos e/ou não biodegradáveis, inclusivamente no tratamento de lixiviados estabilizados, sendo de destacar o processo foto-Fenton devido à elevada velocidade da reacção e à possibilidade de utilizar a luz solar como fonte de radiação ultravioleta (UV).

Neste trabalho procedeu-se ao estudo do tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro da Região Norte de Portugal pelos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar nas mesmas condições experimentais, de modo a avaliar as diferenças entre os processos. O processo foto-Fenton com radiação solar apresenta uma velocidade de reacção muito superior ao processo Fenton, sendo que com o processo foto-Fenton após aproximadamente 3,4 dias ($218 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$) obteve-se uma mineralização de 86%, consumindo 366 mM de H_2O_2 , enquanto que pelo processo Fenton atingiu-se 48% de mineralização após 11 dias de tratamento, consumindo aproximadamente 54 mM de H_2O_2 .

Devido aos PAOs serem dispendiosos relativamente ao tratamento biológico determinou-se o tempo óptimo de foto-tratamento a partir do qual o lixiviado já seria biodegradável, de modo a posteriormente poder ser enviado para tratamento biológico. O tempo óptimo de foto-tratamento determinado para o efluente em estudo corresponde a $78 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, consumindo 122 mM de H_2O_2 e obtendo-se cerca de 56% de mineralização do efluente.

Para o efluente em estudo e para o caudal médio diário admitido, de acordo com a avaliação económica efectuada com base nos dados da bibliografia, obteve-se um custo de tratamento de $18,2 \text{ €/m}^3$. O processo necessita assim de ser optimizado e estudada a possibilidade de utilização do processo em locais com maior disponibilidade de radiação solar de modo a diminuir o custo de tratamento.

Abstract

The advanced oxidation processes (AOPs) have shown to be a very interesting option in the treatment of effluent that has toxic components and/or non-biodegradables, including the treatment of stabilized leachate. The photo-Fenton process highlights by its high reaction velocity and the possibility of using solar light as a source of ultra-violet (UV) radiation.

In this work, a leachate treatment from a landfill from the Northern Region of Portugal by the photo-Fenton process using solar radiation and by the Fenton process was studied, using the same experimental conditions in order to evaluate the differences between them. The photo-Fenton process using solar radiation shows a much higher velocity of reaction than the Fenton process. The photo-Fenton process found approximately 3,4 days ($218 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$) with 86% mineralization obtained, consuming 366 mM of H_2O_2 , while using the Fenton processes, 48% of mineralization was obtained after 11 days of treatment, consuming approximately 54 mM of H_2O_2 .

Because the AOPs are expensive when compared to the biological treatment, the optimum time for photo treatment was determined from when the leachate starts to be biodegradable, so that it can be sent to biological treatment. The optimum time for photo treatment determined for the studied effluent corresponds to $78 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, consuming 122 mM of H_2O_2 with the mineralization of the effluent at 56%.

A cost of $18,2 \text{ €/m}^3$ was obtained for the effluent studied at a medium daily inflow according to the economic evaluation done based in the bibliography. As such, the process needs to be optimized and the possibility of using the process in local places with a higher availability of solar radiation needs to be studied in order to decrease the costs of the treatment.

Índice Geral

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Símbolos e Abreviaturas	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Objectivos do Trabalho	1
1.2 Estrutura e Organização.....	2
2. Resíduos Urbanos.....	5
2.1 Produção e Deposição de Resíduos Urbanos	5
2.2 Deposição de Resíduos Urbanos em Portugal Continental	5
3. Lixiviados dos Aterros de Resíduos Urbanos	9
3.1 Características dos Lixiviados	9
3.2 Tratamento dos Lixiviados	13
3.3 Tratamento dos Lixiviados em Portugal.....	17
4. Processos Avançados de Oxidação	19
4.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton	21
4.2 Foto-Fenton	22
5. Materiais e Métodos	31
5.1 Instalação Piloto	31
5.2 Determinações Analíticas	32
5.3 Avaliação da Biodegradabilidade.....	33
5.4 Procedimento Experimental	36
6. Caso de Estudo	39
7. Resultados e Discussão	43
7.1 Processo Fenton.....	44

7.2	Processo foto-Fenton (1º Ensaio)	46
7.3	Processo foto-Fenton (2º Ensaio)	48
8.	Viabilidade Económica	57
9.	Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro	61
9.1	Conclusões.....	61
9.2	Sugestões para Trabalho Futuro	62
	Referências Bibliográficas	63

Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução da fracção de RU destinada a aterro em Portugal Continental.	6
Figura 2 – Localização dos Sistemas de Gestão de RU em Portugal Continental no ano de 2008.	7
Figura 3 – Composição física dos RU provenientes da recolha indiferenciada em Portugal Continental.	8
Figura 4 – Ciclo da água num aterro.	9
Figura 5 – Variação da velocidade da reacção com o fluxo fotónico.....	23
Figura 6 – Espectro solar típico na plataforma solar de Almería comparado com a densidade óptica (O.D., percurso óptico de 1 cm) de uma solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,25 mM).	24
Figura 7 – Valores médios anuais (kcal/cm^2) da quantidade total de radiação global entre 1938-1970.	25
Figura 8 – Transmitância a 350 nm do Fe^{3+} dissolvido em água.	28
Figura 9 – Instalação piloto.	31
Figura 10 – Teste de Zahn-Wellens.....	34
Figura 11 – Ensaio de respirometria com lamas activadas.....	35
Figura 12 – Esquema do tratamento do lixiviado no aterro.	39
Figura 13 – Mineralização, consumo de H_2O_2 e concentração de ferro no tratamento do lixiviado pelo processo Fenton.	44
Figura 14 – Mineralização, pH e absorvância a 254 nm no tratamento do lixiviado pelo processo Fenton.	45
Figura 15 – Fotografia do efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs (à esquerda) e no final do tratamento pelo processo Fenton (à direita).....	45
Figura 16 – Mineralização, consumo de H_2O_2 e concentração de ferro no 1º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.	46
Figura 17 – Mineralização, pH e absorvância a 254 nm no 1º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.	47
Figura 18 – Fotografia do efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs (à esquerda) e no final do tratamento pelo processo foto-Fenton com radiação solar (à direita).....	48
Figura 19 – Mineralização, concentração de polifenóis e absorvância a 254 nm no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.	49

Figura 20 – Mineralização, pH e concentração de ferro no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.	50
Figura 21 – COD, CQO, r_{O_2} e EMO no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.	51
Figura 22 – Resultados do teste de Zahn-Wellens.	52
Figura 23 – Concentração nitritos, nitratos, azoto amoniacal e azoto total.....	53
Figura 24 – Concentração de cloretos, sulfatos, fosfatos e fósforo.....	53

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de acordo com a idade.....	11
Tabela 2 – Estações de tratamento de lixiviados em funcionamento no ano de 2006 nos aterros de Portugal Continental, e destino final dos efluentes tratados.....	18
Tabela 3 – Potenciais de oxidação de diferentes espécies.....	19
Tabela 4 – PAOs mais comuns.....	20
Tabela 5 – Características físico-químicas do lixiviado ao longo do processo de tratamento.....	40
Tabela 6 – Características do lixiviado no ponto óptimo de foto-tratamento e os limites de descarga de acordo com o Decreto-lei n.º 236/98.....	54
Tabela 7 – Investimento e custos operacionais.....	59

Símbolos e Abreviaturas

AEA	Agência Europeia do Ambiente	
APA	Agência Portuguesa do Ambiente	
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias	(mg O ₂ · L ⁻¹)
CI	Carbono Inorgânico	(mg C · L ⁻¹)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido	(mg C · L ⁻¹)
CPC	Colector Parabólico Composto	
CQO	Carência Química de Oxigénio	(mg O ₂ · L ⁻¹)
CT	Carbono Total	(mg C · L ⁻¹)
DEQ	Departamento de Engenharia Química	
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais	
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto	
INR	Instituto Nacional dos Resíduos	
k	Constante Cinética	(L/kJ _{UV})
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico	
PIB	Produto Interno Bruto	
PAO	Processo Avançado de Oxidação	
R ₀	Velocidade Inicial de Degradação	(mg/kJ _{UV})
RIB	Resíduos Industriais Banais	
RU	Resíduos Urbanos	
SSF	Sólidos Suspensos Fixos	(mg · L ⁻¹)
SST	Sólidos Suspensos Totais	(mg · L ⁻¹)
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis	(mg · L ⁻¹)
UE	União Europeia	
UV	Ultravioleta	

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Objectivos do Trabalho

A deposição em aterro dos resíduos urbanos (RU) provenientes da recolha indiferenciada é actualmente o método de eliminação mais utilizado e aceite a nível mundial.

Os aterros são obras projectadas de modo a proteger a saúde pública e o meio ambiente dos impactes negativos a que a deposição dos resíduos está associada, contudo apesar do desenvolvimento tecnológico este tipo de eliminação de resíduos tem associados vários impactes ambientais, sendo de destacar os impactes relacionados com a produção de lixiviados devido ao potencial de poluição do solo, das águas subterrâneas e superficiais por parte destes efluentes [1]. Os lixiviados resultam principalmente da percolação da água da chuva através da massa de resíduos, acompanhada de extracção de materiais dissolvidos e em suspensão. Estes efluentes apresentam uma elevada concentração de matéria orgânica, azoto amoniacal e sais inorgânicos e, possuem toxicidade aguda e crónica, necessitando por isso de tratamento adequado antes de serem descarregados no meio hídrico [2].

Devido à grande variabilidade da qualidade do lixiviado quer de aterro para aterro quer dentro do próprio aterro, é de enorme dificuldade definir um tratamento que seja eficiente em todas as situações. Estudos de custo – eficiência indicam que a melhor opção é o tratamento biológico, contudo este tipo de tratamento apenas é eficaz para os lixiviados designados “novos”, ou seja, para lixiviados provenientes de aterros recentes, pois estes apresentam elevada biodegradabilidade. Para os lixiviados designados “estabilizados” o tratamento biológico revela-se ineficiente, sendo que tal deve-se à presença de compostos recalcitrantes e/ou tóxicos para o tratamento biológico. Sendo assim, para o tratamento dos lixiviados estabilizados é necessário recorrer posteriormente a outro tipo de tratamento, como por exemplo a osmose inversa, contudo este tipo de tratamento é bastante dispendioso e não destrói os compostos poluentes, apenas os transfere de fase.

Os processos avançados de oxidação (PAOs) têm-se revelado muito interessantes no tratamento de efluentes que contêm compostos tóxicos e/ou recalcitrantes para o tratamento biológico [3]. Através destes processos consegue-se

destruir os compostos recalcitrantes, conduzindo-os á total mineralização, ou à formação de compostos intermediários biodegradáveis.

É no contexto de procura de soluções mais económicas, mas eficazes no que diz respeito ao tratamento dos lixiviados estabilizados, que surge o âmbito do presente estudo, ou seja, o tratamento pelos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar. Este último ao utilizar uma fonte de energia renovável, não poluente e sem custos como é a energia solar, vai ao encontro do conceito de desenvolvimento sustentável.

No presente estudo foi utilizado o lixiviado de um aterro de RU da Região Norte de Portugal, aterro este em exploração há dez anos, apresentando por isso um lixiviado que possui características próximas de estabilizado e no qual o tratamento biológico se revela ineficiente.

De modo a tornar o lixiviado biodegradável para que possa voltar a sofrer tratamento biológico e este ser eficiente, para posteriormente ser possível envia-lo para o colector municipal ou para o meio hídrico de acordo com a legislação em vigor, este estudo possui os seguintes objectivos:

1. Caracterização físico-química do lixiviado;
2. Avaliação do efeito da radiação solar no tratamento do efluente, por comparação, nas mesmas condições experimentais, da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar;
3. Avaliação da biodegradabilidade do efluente pré-tratado por fotocatalise solar e conseqüentemente da possibilidade de integração do processo no tratamento de lixiviados;
4. Determinação do tempo óptimo de foto-tratamento;
5. Viabilidade económica da integração do processo foto-Fenton com radiação solar no tratamento de lixiviados.

1.2 Estrutura e Organização

O presente documento encontra-se dividido em 9 capítulos conforme se descreve de seguida:

1. Introdução

Enquadramento, objectivos do estudo e organização da tese.

2. Resíduos Urbanos

A evolução da produção de resíduos urbanos e a sua eliminação.

3. Lixiviados de Aterros de Resíduos Urbanos.

Caracterização dos lixiviados e os tipos de tratamento aplicados.

4. Processos Avançados de Oxidação

Abordagem aos fundamentos teóricos dos processos avançados de oxidação, em particular os processos Fenton e foto-Fenton.

5. Materiais e Métodos

Apresentam-se os materiais, equipamentos e metodologias utilizadas.

6. Caso de Estudo

Descreve-se o processo de tratamento ao qual o lixiviado é sujeito no aterro e as suas características ao longo das várias etapas.

7. Resultados e Discussão

Apresentam-se os resultados do tratamento do lixiviado pelos processos Fenton e foto-Fenton, apontam-se as diferenças entre os processos e determina-se o tempo óptimo de foto-tratamento.

8. Viabilidade Económica

Avaliação económica da aplicabilidade do processo foto-Fenton ao tratamento de lixiviados.

9. Conclusão e Propostas para Trabalho Futuro

Apresentam-se as conclusões do estudo e apontam-se algumas sugestões para trabalho futuro.

2. Resíduos Urbanos

2.1 Produção e Deposição de Resíduos Urbanos

A produção de RU tem vindo a aumentar em quantidade e diversidade nas últimas décadas em todo o mundo como resultado da explosão demográfica, do crescimento económico e do aumento do poder de compra das famílias, tendo-se transformado num dos maiores desafios ambientais. De acordo com o relatório da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) “A UE e a Gestão dos Resíduos”, a produção de RU nos países europeus da OCDE aumentou cerca de 11% entre 1990 e 1995 para um total de cerca de 200 milhões de toneladas [4].

A deposição em aterro dos RU provenientes da recolha indiferenciada é actualmente o método de eliminação mais aceite e utilizado em todo o mundo, sendo que tão ampla aceitação deve-se ao facto de vários estudos comparativos entre as várias alternativas de eliminação indicarem que esta é a opção mais económica. De acordo com o relatório da Agência Europeia do Ambiente (AEA) “The road from landfilling to recycling: common destination, different routes” na União Europeia (UE) a 25, no ano de 2004, cerca de 45 % do total de RU foram enviados para aterro [5].

2.2 Deposição de Resíduos Urbanos em Portugal Continental

Em Portugal Continental, entre 1995 e 2006, tanto a produção de RU como o Produto Interno Bruto (PIB) aumentaram cerca de 29%, evidenciando que a produção de RU tem aumentado a par com o crescimento económico nacional, não se observando uma dissociação entre estes dois indicadores, contudo um desenvolvimento sustentável pressupõe a produção da mesma ou maior riqueza com menor geração de resíduos. Em 2007 a produção de RU foi de 4 698 774 toneladas, ou seja, cerca de 1,27 kg por habitante e por dia, valor abaixo da média da UE [6].

Apesar da actual política comunitária de gestão dos resíduos, na qual a opção de confinamento seguro é a última opção da hierarquia de gestão, Portugal Continental segue a tendência mundial referida anteriormente, segundo a qual a deposição em aterro constitui o destino preferencial para eliminação dos RU (Figura 1).

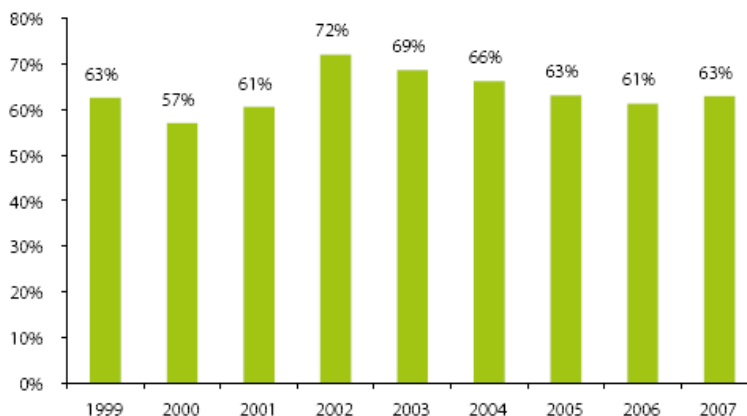


Figura 1 – Evolução da fracção de RU destinada a aterro em Portugal Continental [6].

A UE consagra na Directiva 1999/31/CE do Conselho, de 26 de Abril, o princípio de que a deposição em aterro deverá ser controlada e gerida de forma adequada, prevendo medidas, processos e orientações com a finalidade de evitar ou reduzir os potenciais efeitos negativos destas instalações sobre o ambiente. Esta Directiva foi transposta para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, e estabelece as normas aplicáveis a todas as operações associadas aos aterros, classificando estas infra-estruturas nas seguintes classes:

- aterro para resíduos perigosos;
- aterro para resíduos não perigosos;
- aterro para resíduos inertes.

De referir que os aterros de RU se integram na classe “aterro para resíduos não perigosos”. Esta classificação não atribui diferenciação de requisitos técnicos para aterros que recebam RU ou outros resíduos não perigosos, como por exemplo os Resíduos Industriais Banais (RIB), não sendo de excluir a possibilidade dos aterros de RU poderem contribuir transitoriamente para a resolução dos problemas inerentes à gestão de outros tipos de resíduos não perigosos. Este documento define “Resíduos urbanos” como “os resíduos provenientes das habitações bem como outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes das habitações”.

De acordo com a APA, em Dezembro de 2008 existiam em Portugal Continental 34 aterros de RU em exploração, encontrando-se estes distribuídos por 29 Sistemas de Gestão de RU. Estes sistemas de acordo com o modelo institucional de gestão são classificados em:

- Sistemas Municipais ou Intermunicipais (municípios isolados ou em associação);

- Sistemas Multimunicipais (por atribuição e concessão).

A Figura 2 localiza os Sistemas Multimunicipais e Intermunicipais existentes em Portugal Continental no ano de 2008.



Figura 2 – Localização dos Sistemas de Gestão de RU em Portugal Continental no ano de 2008 [7].

As operações consideradas no âmbito da gestão de RU são a remoção, transporte em Baixa, transferência, transporte em Alta, tratamento e eliminação. Estas operações distribuem-se por Sistemas em Baixa e em Alta. O Sistema em Baixa refere-se às operações de gestão de RU desde a remoção até ao local de transferência (estações de transferência) ou, na ausência deste, até à estação de tratamento ou de eliminação. As operações de gestão, desde a estação de transferência até ao local de tratamento e o próprio tratamento, constituem o Sistema em Alta, sendo da responsabilidade dos Sistemas Intermunicipais e Multimunicipais.

Na Figura 3 pode-se observar a composição física dos resíduos provenientes da recolha indiferenciada, de acordo com o estudo “Resíduos Sólidos Urbanos – Conceção, Construção e Exploração de Tecnossistemas”, editado pelo Instituto Nacional dos Resíduos (INR) [8].

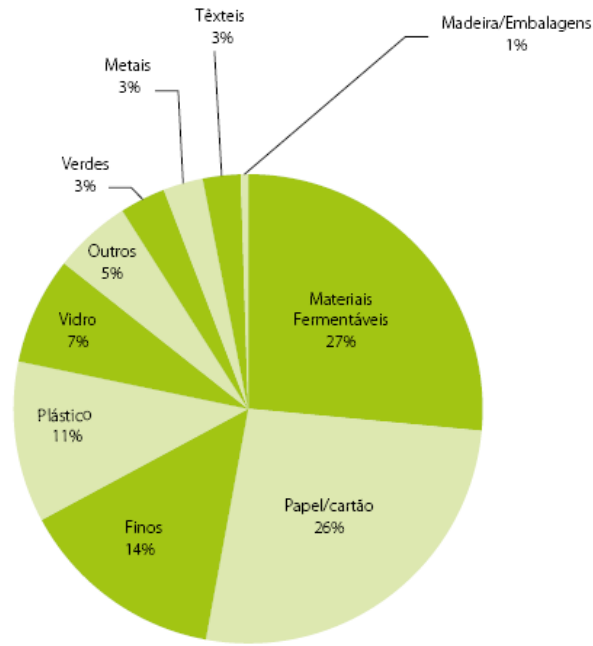


Figura 3 – Composição física dos RU provenientes da recolha indiferenciada em Portugal Continental [8].

Como se pode verificar a proporção entre os componentes papel/cartão e materiais fermentáveis é muito semelhante, sendo de referir que a matéria orgânica, essencial para a valorização material e energética dos resíduos, constitui 56% da composição dos RU.

3. Lixiviados dos Aterros de Resíduos Urbanos

3.1 Características dos Lixiviados

A produção de lixiviados e a sua gestão é actualmente reconhecida como um dos maiores problemas ambientais associados aos aterros. Estes efluentes podem conter uma elevada concentração de matéria orgânica (biodegradável, mas também compostos recalcitrantes), azoto amoniacal, metais pesados e sais inorgânicos, revelando-se assim extremamente poluentes, ameaçando sobretudo as águas superficiais e subterrâneas.

Os lixiviados resultam da decomposição físico-química e biológica dos resíduos, da água contida nos próprios resíduos, e sobretudo da percolação da água das chuvas através dos resíduos. Sendo assim a quantidade de lixiviados produzidos depende principalmente do clima onde o aterro se encontra inserido, pois este determina o regime de precipitação e com as perdas de água por evaporação. A natureza dos resíduos, ou seja, o seu conteúdo em água, e o seu grau de compactação, sendo que quanto maior é a compactação menor é a produção dos lixiviados, são também factores importantes na quantidade de lixiviados produzidos.

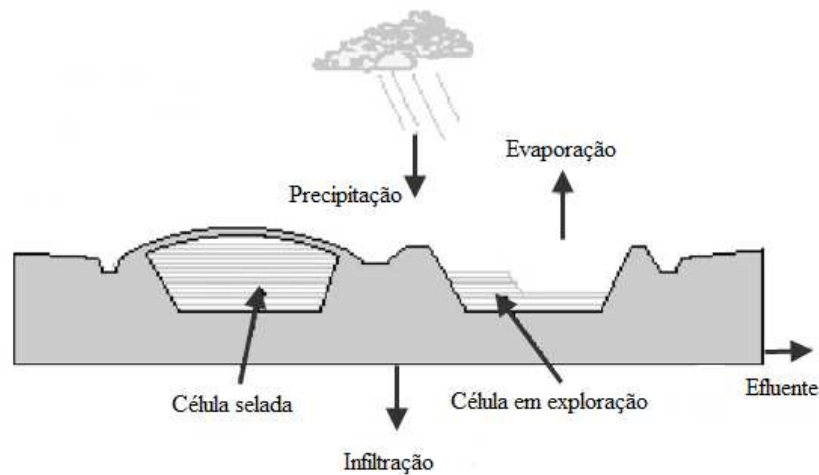


Figura 4 – Ciclo da água num aterro [9].

A previsão da produção de lixiviados é muito importante para o correcto dimensionamento das estações de tratamento. Os métodos mais utilizados para estimar a produção de lixiviados num aterro são o Método do Balanço Hídrico e o Método Suíço.

A redução da quantidade de água que se infiltra nos resíduos é portanto de grande importância de modo a se reduzir a quantidade de lixiviado produzido, contudo as vantagens derivadas da diminuição da quantidade de água que se infiltra devem ser

cuidadosamente avaliadas juntamente com as desvantagens de uma possível redução da taxa de decomposição dos resíduos [9].

As características dos lixiviados são afectadas pela composição dos resíduos, pelas propriedades do solo, e principalmente pelo grau de decomposição dos resíduos.

Quando os resíduos são aterrados ocorre uma série de reacções biológicas e químicas como resultado do processo de decomposição. De acordo com Christensen e Kjeldsen [10] os resíduos passam pelo menos por quatro fases de decomposição:

- 1. Fase aeróbia inicial.** Durante esta fase o oxigénio presente nos espaços vazios é rapidamente consumido, resultando na produção de CO_2 e H_2O , e possivelmente um aumento da temperatura. Esta fase dura apenas alguns dias pois o oxigénio não é repostado uma vez que os resíduos se encontram cobertos.
- 2. Fase ácida anaeróbia.** Após o consumo de todo o oxigénio o ambiente nos resíduos torna-se anaeróbio. Na primeira fase da digestão anaeróbia, a hidrólise, as moléculas orgânicas complexas são hidrolisadas em açúcares, aminoácidos e ácidos gordos pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. De seguida ocorre a acidogénese, fase na qual os produtos solúveis provenientes da fase anterior são metabolizados pelas bactérias fermentativas acidogénicas em diversos compostos mais simples, sendo de referir os ácidos gordos voláteis, álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogénio, além de novas células bacterianas. De seguida ocorre a acetogénese, fase na qual as moléculas simples da acidogénese são digeridas produzindo dióxido de carbono, hidrogénio e ácido acético. Por fim ocorre a metanogénese, fase na qual as bactérias metanogénicas convertem alguns dos produtos da fase anterior em metano, dióxido de carbono e água. Nesta segunda fase da decomposição dos resíduos dominam as bactérias acidogénicas e acetogénicas, resultando na acumulação de ácidos carboxílicos e conseqüentemente decréscimo do pH. Como o pH é ácido o lixiviado desta fase é quimicamente agressivo, aumentando a solubilidade de muitos compostos, como por exemplo metais e compostos inorgânicos.

- 3. Fase metanogénica inicial.** O início desta fase ocorre quando quantidades mensuráveis de metano são produzidas, devendo-se este facto ao pH dos resíduos tornar-se suficientemente neutro de modo a permitir o crescimento das bactérias metanogénicas. Durante esta fase os ácidos acumulados durante a fase ácida são convertidos em metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogénicas.
- 4. Fase metanogénica estável.** Nesta fase a taxa de produção de metano atinge o máximo, diminuindo posteriormente quando a concentração de ácidos carboxílicos (o substrato) for muito baixa. O pH continua a aumentar até atingir um valor estável.

O clima do local onde o aterro se encontra inserido tem grande impacto na taxa de decomposição dos resíduos e consequentemente no tempo requerido para os resíduos atingirem cada uma das fases de decomposição, facto que está directamente relacionado com as características do lixiviado, contudo é comum caracterizar o lixiviado de acordo com a idade do aterro.

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de acordo com a idade do aterro [11].

	Novo	Intermédio	Estabilizado
Idade (anos)	< 5	5 - 10	> 10
pH	< 6,5	6,5 – 7,5	>7,5
CQO (mg L ⁻¹)	> 10000	4000 - 10000	< 4000
CBO ₅ /CQO	> 0,3	0,1 – 0,3	< 0,1
Compostos orgânicos	80 % ácidos gordos voláteis	5 – 30% ácidos gordos voláteis + ácidos fúlvicos e húmicos	Ácidos fúlvicos e húmicos
Concentração de metais pesados	Baixa – Média	-	Baixa
Biodegradabilidade	Elevada	Média	Baixa

De acordo com a classificação da Tabela 1, um lixiviado é classificado como “novo” quando é proveniente de um aterro recente (< 5 anos), e é caracterizado por um pH ácido, por uma Carência Química de Oxigénio (CQO) muito elevada, e por um coeficiente CBO₅/CQO superior a 0,3, o que indica que é biodegradável. A maior fracção da matéria orgânica são compostos de baixo peso molecular, sobretudo ácidos

orgânicos voláteis. Este tipo de lixiviados é característico da fase ácida da decomposição dos resíduos. Com o aumento da idade do aterro verifica-se uma diminuição carga orgânica poluente, indicada pelos valores mais baixos de CQO, contudo observa-se também uma diminuição no coeficiente CBO_5/CQO , o que indica a presença de compostos recalcitrantes, sendo que tal deve-se ao facto de neste tipo de lixiviados a maior fracção da matéria orgânica serem compostos de elevado peso molecular, sobretudo ácidos húmicos e fúlvicos, que são refractários e dificilmente biodegradáveis. O aumento do pH reflecte a diminuição da concentração de ácidos gordos voláteis, devendo-se isto ao consumo destes ácidos pelas bactérias metanogénicas. Um lixiviado com estas características é designado “estabilizado” e é reflexo da fase metanogénica da decomposição dos resíduos.

A concentração de metais nos lixiviados é afectada pela quantidade existente nos resíduos depositados, mas também pelo processo de degradação dentro do aterro, ou seja, como lixiviados novos apresentam valores de pH mais baixos do que os lixiviados estabilizados, apresentam também um grau mais elevado de solubilização de metais. Contudo, as baixas concentrações de metais nos lixiviados estabilizados devem-se principalmente às reacções de adsorção e precipitação, as quais são reforçadas pelo aumento gradual do potencial de oxidação redução com a idade do aterro.

Os lixiviados apresentam valores elevados de condutividade devido à grande quantidade de compostos inorgânicos solúveis. A concentração de macrocomponentes inorgânicos como o cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), manganês (Mn^{2+}) e ferro (Fe^{2+}) depende também do grau de estabilização dos resíduos, sendo que a concentração destes é menor na fase metanogénica devido ao pH elevado que reforça as reacções de adsorção e precipitação. Contudo verifica-se que há alguns macrocomponentes, como por exemplo o cloro (Cl), o sódio (Na^{2+}) e potássio (K^+) em que não se observam diferenças entre a fase ácida e a fase metanogénica da decomposição dos resíduos, sendo que tal é explicado pelo facto de para estes macrocomponentes os efeitos da adsorção, complexação e precipitação serem menores. Uma diminuição na concentração destes poluentes com o tempo deve-se provavelmente à contínua lixiviação, não se observando no entanto nenhuma diminuição destes parâmetros após 20 anos de lixiviação [12].

Relativamente ao azoto amoniacal, muitos investigadores verificaram que a concentração deste nos lixiviado dos aterros está entre 500 a 2000 mg/L, e que esta não diminui com a idade do aterro. O azoto amoniacal é libertado a partir da decomposição

dos resíduos, principalmente das proteínas. O único mecanismo através do qual a concentração de azoto amoniacal pode diminuir durante decomposição dos resíduos é a lixiviação visto que não existe nenhum mecanismo para a sua degradação em condições metanogénicas [13].

3.2 Tratamento dos Lixiviados

Pelas características enunciadas anteriormente os lixiviados dos aterros apresentam uma elevada carga poluidora, não podendo ser descarregados no meio hídrico sem tratamento adequado. Devido à significativa variação qualitativa e quantitativa é complexo o dimensionamento de uma linha tipo que possa servir cabalmente para o seu tratamento. Com efeito, o tratamento destes efluentes constitui um problema de engenharia de difícil resolução.

Os tratamentos dos lixiviados podem classificar-se em 4 grupos:

1. **Transferência do lixiviado.** Este tipo de tratamento consiste na transferência do lixiviado para outro local, fora ou dentro do próprio aterro:
 - 1.1. Tratamento combinado com esgoto doméstico: Inicialmente uma solução comum era tratar o lixiviado dos aterros juntamente com o esgoto municipal nas estações municipais de tratamento de esgoto. Era preferida pela manutenção fácil e baixos custos de operação [14]. Contudo esta opção foi muito questionada devido ao lixiviado possuir compostos orgânicos inibitórios com baixa biodegradabilidade e metais pesados que podem reduzir a eficiência do tratamento [15].
 - 1.2. Recirculação do lixiviado: Este tratamento consiste na recirculação do lixiviado para a massa de resíduos depositados, tendo sido muito utilizado na última década devido a ser uma das opções mais económicas [16]. Além de melhorar a qualidade do lixiviado, o tempo requerido para a decomposição dos resíduos passa de décadas para 2-3 anos [17]. Contudo a recirculação de grandes quantidades de lixiviado pode afectar negativamente a degradação anaeróbia, verificando-se que a recirculação

do lixiviado pode inibir a metanogénese [18]. Esta é uma solução que pode ser viável apenas para parte do volume total do lixiviado, tendo-se de arranjar uma outra solução para o restante.

2. Tratamento Biológico: Devido à sua fiabilidade, simplicidade e boa relação custo-eficácia, o tratamento biológico (biomassa suspensa ou fixa) é normalmente utilizado para o tratamento da maior parte dos lixiviados contendo elevadas concentrações de matéria biodegradável (valores elevados de CBO_5). A biodegradação é realizada por microrganismos, sendo que os produtos da degradação dependem se o ambiente é aeróbio ou anaeróbio. Tem-se verificado que os processos biológicos são muito eficazes na eliminação de matéria orgânica e nitrogenada de lixiviados novos quando o rácio CBO_5/CQO tem um valor elevado ($> 0,3$). O aumento da idade do aterro, e conseqüentemente um aumento da concentração de compostos refractários nos lixiviados, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, limita a eficácia do processo. O tratamento biológico pode ser:

2.1. Aeróbio: Neste processo os microrganismos degradam os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O . O tratamento aeróbio permite uma redução parcial dos poluentes orgânicos biodegradáveis e também a nitrificação da amónia.

Processos aeróbios com a biomassa suspensa:

- Lagoas arejadas;
- Lamas activadas;
- Reactor descontínuo sequencial.

Processos aeróbios com a biomassa fixa:

- Filtro biológico;
- “*Moving-bed biofilm reactor*”.

2.2. Anaeróbio: Nestas condições os microrganismos degradam os compostos orgânicos em biogás (uma mistura constituída principalmente por CO_2 e CH_4). A digestão anaeróbia permite finalizar o processo que se inicia no interior da massa de resíduos, sendo particularmente adequado para o

tratamento de efluentes com elevadas cargas orgânicas, como os lixiviados provenientes de aterros recentes. Contrariamente ao processo aeróbio, a digestão anaeróbia conserva a energia e produz poucas lamas, contudo a velocidade da reacção é muito baixa [19].

Processos anaeróbios com a biomassa suspensa:

- Digestor;
- Reactor descontínuo sequencial;
- Reactor UASB (“*Upflow anaerobic sludge blanked*”).

Processos anaeróbios com a biomassa fixa:

- Filtro anaeróbio;
- Filtro de leito híbrido;
- Reactor de leito fluidizado.

- 3. Tratamento Físico-Químico:** Este tipo de tratamento permite a redução dos sólidos suspensos, das partículas coloidais, material flutuante, cor e compostos tóxicos. No tratamento de lixiviados de aterros costuma ser usado como pré-tratamento ou tratamento de afinação, ou então para eliminar um tipo específico de poluentes. Neste tipo de tratamento inclui-se:

- Flotação;
- Coagulação – Floculação;
- Precipitação química;
- Adsorção;
- Oxidação química;
- “*Air stripping*”.

- 4. Tecnologia de Membranas:** A microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa são os principais processos de separação por membranas aplicados no tratamento de lixiviados de aterros.

O princípio deste tratamento é o uso de membranas selectivas que separam o solvente do soluto desejado de uma solução. A selectividade da membrana depende do tamanho dos poros e do material que a constitui. Um dos aspectos mais importante relativo à aplicação desta tecnologia é a necessidade de grandes gastos energéticos, sendo que quanto menor é o

tamanho dos poros, maior é a perda de carga e conseqüentemente maiores são os gastos energéticos. Este tipo de tratamento é indicado para lixiviados fortemente concentrados e com baixas taxas volumétricas. Esta tecnologia não permite a destruição dos contaminantes, sendo que apenas retém os constituintes do lixiviado na forma de sais ou concentrados. O destino mais comum do concentrado é a recirculação para os resíduos depositados.

Devido aos exigentes limites legais quanto às características dos efluentes rejeitados, dos processos de separação por membranas referidos apenas a osmose inversa permite cumprir a legislação de descarga quando aplicado sozinho, sendo os restantes processos utilizados como pré-tratamento antes de o efluente ser tratado por osmose inversa ou por outro tipo de tratamento. O tratamento por osmose inversa é muito utilizado e revela-se muito eficaz, apresentando remoções de CQO e metais pesados superiores a 98 e 99% respectivamente [20]. Contudo este tratamento apresenta várias desvantagens, entre as quais:

- as membranas colmatam rapidamente, o que requer que sejam limpas quimicamente, afectando a produtividade do processo e aumentando os custos de tratamento.
- a descontaminação ocorre apenas por transferência de fase e não por degradação dos poluentes;
- grandes volumes de concentrado;
- elevados gastos energéticos devido à elevada pressão aplicada, aumentando assim os custos de tratamento.

Existem vários métodos para tratar os lixiviados dos aterros, sendo que a aplicação destes depende das características do lixiviado em questão, devendo ser efectuada uma análise de cada caso de modo a verificar qual o conjunto de tratamentos mais adequado. De referir que não se aplica um tipo de tratamento unicamente, havendo uma conjugação de vários tipos de tratamento de modo a permitir uma melhor qualidade do efluente rejeitado, tendo sempre em consideração os factores económicos.

3.3 Tratamento dos Lixiviados em Portugal

Devido aos exigentes limites legais impostos pela legislação, tanto em Portugal como no resto da Europa, nos últimos anos tem-se verificado um aumento do número de aterros que tratam os lixiviados por osmose inversa. Na Tabela 2 são apresentadas as estações de tratamento de lixiviados que se encontravam em funcionamento no ano de 2006 nos aterros em exploração em Portugal Continental, e o destino final dos efluentes tratados, verificando-se a tendência referida anteriormente na qual o tratamento por osmose inversa é amplamente utilizado.

Tabela 2 – Estações de tratamento de lixiviados em funcionamento no ano de 2006 nos aterros de Portugal Continental, e destino final dos efluentes tratados [6].

Sistema Multimunicipal ou Intermunicipal	Tratamento	Destino Final
RESIOESTE	Lagoa de Arejamento	Linha de água
ALGAR (Barlavento)	+	Linha de água
ALGAR (Sotavento)	Osmose Inversa	Linha de água
ÁGUAS DO ZEZERE E CÔA		Linha de água
RAIA PINHAL	Lamas Activadas	Linha de Água
ECOBEIRÃO	+	Linha de Água
LIPOR	Osmose Inversa	Linha de água
REBAT		Linha de água
RESIDOURO	Lagoa Arejada ou Anaeróbia +	Linha de água
	Osmose inversa	
GESAMB	Lagoas Anaeróbias +	Linha de água
	Osmose Inversa	
AMBISOUSA (Lousada)		Linha de água
RESULIMA		ETAR
VALORMINHO	Lamas activadas	Linha de água
ERSUC – Mondego	+	ETAR
VALNOR (Avis)	Tratamento físico-químico	Linha de água
SULDOURO		ETAR
ECOLEZÍRIA	Tratamento físico-químico	Linha de água
RESAT	+	ETAR
	Lamas Activadas	
BRAVAL	Filtro EPI	ETAR
RESIALENTEJO	+	ETAR
	Lamas Activadas	
	+	
	Tratamento Físico-Químico	
RESITEJO		-
VALE DO DOURO NORTE	Lagoa de Arejamento	Linha de água
VALORSUL	+	ETAR
ERSUC – Baixo Vouga	Tratamento Físico-Químico	ETAR
VALNOR (Abrantes)		Linha de água
AMBILITAL		-
AMARSUL (Palmela)	Lagoa de Arejamento	ETAR
AMBISOUSA (Penafiel)		ETAR
AMCAL (Cuba)	Lagoa de Arejamento	Linha de água
VALORLIS	+	ETAR
	Lagoa de Macrófitas	
RESÍDUOS DO NORDESTE		ETAR
ERSUC – Baixo Mondego	Descarga em Estação de Tratamento de Águas Residuais	ETAR
AMAVE	(ETAR) Municipal	ETAR
AMARSUL (Seixal)		ETAR

4. Processos Avançados de Oxidação

A oxidação química de compostos orgânicos consiste na conversão parcial ou completa destes sem a presença de microrganismos. No caso de a oxidação ser completa os compostos são convertidos em dióxido de carbono e água, caso a oxidação seja parcial os compostos originais são oxidados a substâncias mais simples como álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos.

Os PAOs têm demonstrado ser eficientes no tratamento de efluentes que contêm compostos tóxicos ou recalcitrantes, inclusive no tratamento de lixiviados estabilizados de aterros [3]. Embora estes processos façam uso de diferentes sistemas reactivos todos eles são caracterizados pelo mesmo princípio, a produção de radicais hidroxilo (OH^\bullet). Estes radicais são extremamente reactivos, com elevado poder de oxidação (Tabela 3), e pouco selectivos, o que se revela como um atributo útil no tratamento de efluentes, sendo portanto utilizados para promover a total ou parcial mineralização da matéria orgânica.

Tabela 3 – Potenciais de oxidação de diferentes espécies [21].

Oxidante	E° [V]
Fluoreto	3.06
Radical hidroxilo	2.80
Oxigénio (atómico)	2.42
Ozono	2.08
Peróxido de hidrogénio	1.78
Ácido hipoclorito	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Oxigénio (molecular)	1.23

Foi demonstrado que os PAOs podem alcançar grandes eficiências de remoção dos compostos orgânicos presentes nos lixiviados comparativamente a outros processos físico-químicos (coagulação, adsorção em carvão activado, etc.) que somente transferem os contaminantes de fase, não envolvendo destruição química [2]. A versatilidade dos

PAOs é reforçada pelo facto de haver várias formas de produzir os radicais hidroxilo (Tabela 4).

Tabela 4 – PAOs mais comuns [22].

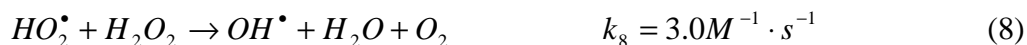
Sistemas Homogéneos
Com radiação
O ₃ /Ultravioleta (UV)
H ₂ O ₂ /UV
Ultra-som (US)
H ₂ O ₂ /US
UV/US
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)
Sem radiação
O ₃ /H ₂ O ₂
O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas Heterogéneos
Com radiação
TiO ₂ /O ₂ /UV
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Sem radiação
Electro-Fenton

A principal desvantagem destes processos é o elevado custo de operação comparativamente ao tratamento biológico. De forma a reduzir os custos de tratamento, diferentes estudos têm-se focado nos processos fotocatalíticos com radiação solar, uma energia renovável e sem custos. Uma outra maneira de reduzir os custos é utilizar os PAOs para transformar os compostos tóxicos ou recalcitrantes em compostos intermediários biodegradáveis em vez da completa mineralização, o que gastaria menos reagentes e levaria menos tempo. Quando o efluente é parcialmente biodegradável o PAO pode preceder o tratamento biológico, visando aumentar a biodegradabilidade e potencializar a remoção da matéria orgânica no tratamento biológico. Uma outra alternativa aplica-se quando o efluente é biodegradável, sendo que neste caso o PAO pode ser utilizado após o tratamento biológico para a remoção da matéria orgânica

residual que não foi removida na etapa biológica. Uma outra opção é colocar o PAO entre dois tratamentos biológicos, tanto para aproveitar as vantagens de remover a matéria orgânica recalcitrante, que não conseguiu ser removida na primeira etapa biológica, como para aumentar a biodegradabilidade do efluente para a segunda etapa biológica [23].

4.1 Oxidação Química com Reagente de Fenton

A decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio pelo Fe (II) em meio ácido (Reagente de Fenton) foi descrita pela primeira vez por H.J.H. Fenton em 1894 e é um dos PAOs mais utilizados no tratamento de águas residuais. Este processo baseia-se na transferência de electrões entre o peróxido de hidrogénio e o Fe (II) que actua como um catalisador em fase homogénea, gerando radicais hidroxilo que podem degradar compostos orgânicos, não sendo necessário operar a pressões e temperaturas elevadas nem utilizar equipamento sofisticado. O processo pode ser descrito pelas seguintes equações [24]:



A oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} inicia e catalisa a decomposição das moléculas de peróxido de hidrogénio, resultando numa rápida geração de radicais hidroxilo (Equação 1). Alguns autores descreverem como se processa a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} consumindo-se peróxido de hidrogénio (Equação 2), contudo a velocidade desta reacção é muito

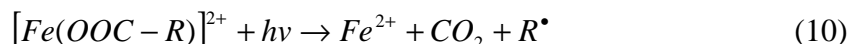
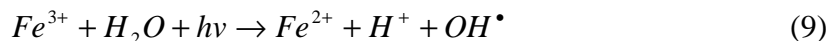
inferior relativamente à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} [25]. Sendo assim, quando a concentração de peróxido de hidrogénio é elevada relativamente à concentração total de ferro, o Fe^{3+} torna-se a espécie predominante. Os radicais hidroxilo produzidos iniciam a destruição oxidativa das substâncias orgânicas presentes no efluente.

A concentração óptima de ferro para decorrer o processo Fenton é 0,05 M, sendo que quando a concentração é inferior a este valor a remoção da CQO e COD (Carbono Orgânico Dissolvido) é baixa [26]. Kim *et al.* [27] referiram que no tratamento de lixiviados de aterros pelo processo Fenton pode-se remover entre 60 a 90 % da CQO.

Apesar da elevada eficiência de remoção da CQO por intermédio do processo Fenton, a grande quantidade de lamas de ferro que se formam durante o processo representa um problema devido ao custo associado à deposição das lamas.

4.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton combina o reagente de Fenton com a luz UV-Visível ($\lambda < 580$ nm). Nestas condições a fotólise do Fe^{3+} ou dos seus complexos produz radicais hidroxilo adicionais e permite a regeneração do Fe^{2+} (Equação 9 e 10).



De referir que o ligando $R-COO^-$ pode ser substituído por outro grupo orgânico (ROH, RNH_2 , etc.).

Kim *et al.* [27] observaram uma remoção adicional de 35 e 50% do COD por aplicação de 80 e 160 kW/m^3 de radiação UV respectivamente, relativamente ao tratamento do lixiviado pelo processo Fenton convencional ($[H_2O_2]=72$ mM, $[Fe]=1,2$ mM).

A regeneração do Fe^{2+} por fotólise do Fe^{3+} com a formação de radicais hidroxilo adicionais leva a que a concentração de ferro necessária seja muito inferior, e consequentemente a produção de lamas será também menor, sendo que tal implica uma redução dos custos quer na quantidade de reagente utilizado quer na deposição final das lamas, representado uma vantagem económica deste processo relativamente ao processo Fenton convencional. Herмосilla *et al.* [26] verificaram que para a mesma remoção da CQO o processo foto-Fenton necessitou de 32 vezes menos ferro do que o processo

Fenton convencional, sendo que a quantidade total de lamas foi reduzida de 25 para 1% do volume final de lixiviado tratado.

O processo foto-Fenton é influenciado por vários factores, sendo de referir:

Influência do pH – O pH possui um papel crucial na eficiência do processo foto-Fenton, isto porque tem extrema importância nos complexos que se formam. O pH óptimo para o tratamento pelo processo foto-Fenton é 2,8 pois a este pH ainda não há precipitação do ferro e a espécie de ferro predominante em solução é $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, a mais foto activa [28].

Influência da concentração de ferro – A velocidade de degradação aumenta com a quantidade de ferro adicionado, contudo existe uma concentração óptima, a qual corresponde à concentração mínima para a qual se obtém maior velocidade de reacção. Esta depende da fonte de luz, do diâmetro do fotoreactor e do tipo de água residual. Para reactores solares é necessário determinar experimentalmente a concentração óptima de ferro.

Influência do fluxo de radiação – Tem sido demonstrado que acima de um determinado fluxo de fotões UV a velocidade da reacção deixa de ser proporcional à intensidade da radiação e passa a ser proporcional à raiz quadrada desta grandeza, tornando-se a partir de determinado ponto independente do fluxo de fotões (Figura 5). Sendo assim a quantidade óptima de radiação a utilizar corresponde à região onde existe uma proporcionalidade directa entre a velocidade da reacção e a intensidade da radiação.

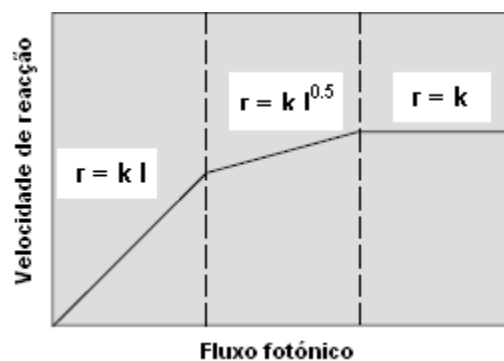


Figura 5 – Variação da velocidade da reacção com o fluxo fotónico [29].

Pode-se referir como principais vantagens do processo foto-Fenton relativamente a outros PAOs, as elevadas velocidades de reacção e o facto dos reagentes

utilizados serem baratos e não tóxicos (Fe, H₂O₂, ácido, base), e como desvantagens o ajuste de pH e a deposição das lamas de ferro que se formam.

4.2.1 Foto-Fenton com Radiação Solar

Uma vez que o processo foto-Fenton utiliza luz UV-Visível ($\lambda < 580$ nm), os fótons solares são suficientemente energéticos para serem utilizados neste processo fotocatalítico (Figura 6). O processo foto-Fenton tem assim especial interesse pois a utilização de luz solar em vez de luz artificial diminui drasticamente os custos do processo, sendo um passo importante para aplicações industriais.

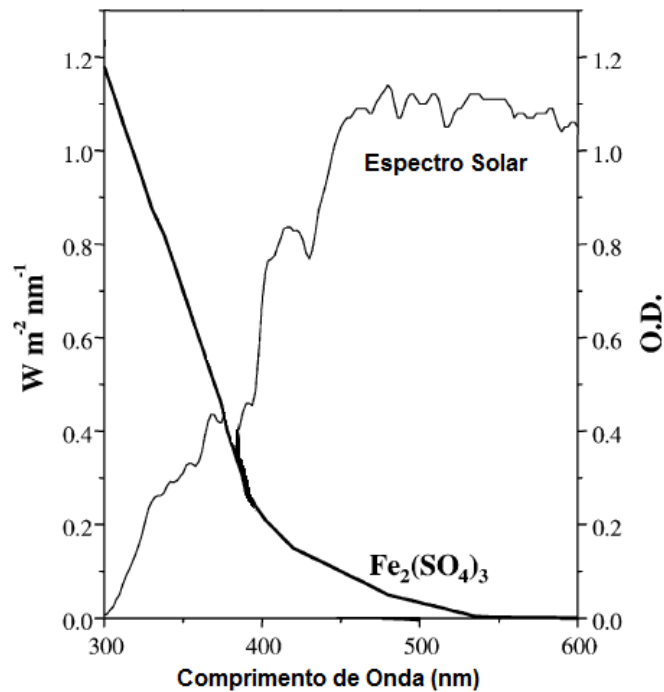


Figura 6 – Espectro solar típico na plataforma solar de Almería comparado com a densidade óptica (O.D., percurso óptico de 1 cm) de uma solução de Fe₂(SO₄)₃ (0,25 mM) [30].

Os fótons do espectro solar são absorvidos pelo catalisador e transferem a sua energia para o sistema químico. A energia do fóton está relacionada com o seu comprimento de onda de acordo com a Equação 11:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

Onde:

- E: energia do fóton (J);
- h: constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J. s);
- c: velocidade da luz (3×10^8 m · s⁻¹);
- λ : comprimento de onda (m).

De referir que o menor comprimento de onda que atinge a superfície terrestre é 300 nm, por isso a absorção da luz abaixo deste comprimento de onda é irrelevante para o processo foto-Fenton com radiação solar.

Portugal é um dos Países da Europa com maior disponibilidade de radiação solar, encontrando-se numa posição privilegiada para o aproveitamento desta energia renovável, não poluente e sem custos, inclusivamente para utilização desta na aplicação do processo foto-Fenton. Como se pode verificar por análise da Figura 7, a Região Sul do País apresenta uma maior disponibilidade de radiação solar, tornando-se mais atractiva em termos económicos a aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar nestes locais.

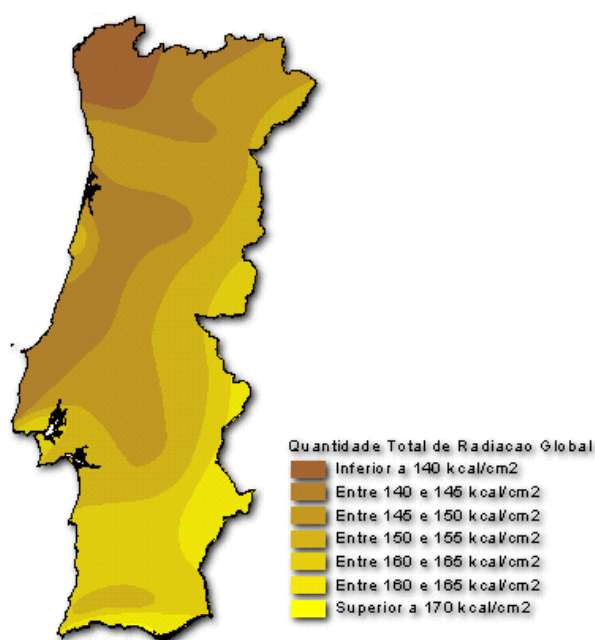


Figura 7 – Valores médios anuais (kcal/cm²) da quantidade total de radiação global entre 1938-1970 [31].

4.2.2 Colectores Solares

A tecnologia fotocatalítica solar pode ser definida como aquela que capta eficientemente os fotões solares para um reactor adequado de modo a promover reacções catalíticas específicas, sendo o equipamento designado por colector solar. Dependendo do grau de concentração que os colectores permitem, que está directamente relacionada com a temperatura atingida pelo sistema, os colectores são classificados em três grandes grupos [32]:

1. não concentradores, baixa concentração ou baixa temperatura;
2. média concentração ou média temperatura;
3. elevada concentração ou elevada temperatura.

O factor de concentração (C) de um colector solar é definido como a relação entre a área de abertura do colector e a área aborsorvente, sendo a área de abertura a área que intercepta a radiação, e a área absorvente a área dos componentes que recebe a radiação solar. Esta classificação tradicional tem apenas em consideração as eficiências térmicas dos colectores solares pois os processos térmicos solares são baseados na captação e concentração do maior número possível de fotões de qualquer comprimento de onda de modo a atingir uma determinada temperatura. Em contraste, os processos fotocatalíticos usam apenas fotões de baixo comprimento de onda e conseqüentemente elevada energia de modo a promover reacções químicas específicas. Apesar disso a tecnologia necessária para realizar os processos fotoquímicos solares tem muito em comum com a tecnologia usada nas aplicações térmicas. Esta é a razão pela qual o *design* dos sistemas fotoquímicos inicialmente se basearam no *design* dos colectores solares convencionais. Contudo existem também importantes diferenças entre os processos fotoquímicos e térmicos, dos quais os mais importantes são os seguintes: o fluído deve estar directamente exposto à radiação solar, por isso o reactor deve permitir a passagem dos fotões, os elementos reflectores devem ser optimizados de modo a reflectir um determinado comprimento de onda, e insolação térmica não é necessária uma vez que a temperatura não desempenha um papel importante nos processos fotocatalíticos [33]. Precisamente devido a este último ponto, a tecnologia associada aos processos fotocatalíticos foi baseada desde o primeiro momento em dispositivos solares com média, baixa ou não concentração.

Colectores solares não concentradores são estáticos e não possuem mecanismos de procura do sol. São usualmente placas planas viradas para o equador, com uma

inclinação específica que depende da localização geográfica, sendo que a captação anual da energia solar é maximizada quando o grau de inclinação com o solo coincide com a latitude do local [33]. As suas principais vantagens são a simplicidade e o seu baixo custo.

Os colectores de média concentração permitem concentrar a energia solar entre 5 e 50 vezes, necessitando assim de sistemas de procura de sol, sendo bastante mais dispendiosos que os colectores não concentradores.

Os colectores parabólicos compostos (CPCs) são um tipo de colector de baixa concentração que é utilizado em aplicações térmicas e que combina as características dos concentradores parabólicos e dos sistemas estacionários lisos, uma vez que concentram a radiação, conservam as propriedades dos colectores estáticos e utilizam a radiação difusa. Os CPCs possuem as vantagens de ambas as tecnologias e nenhuma das desvantagens, sendo considerados como a melhor opção para a aplicação de processos fotocatalíticos baseados no uso da radiação solar [34, 35]. As vantagens dos CPCs são: condições de fluxo turbulento, inexistência de vaporização de compostos voláteis, não possuírem sistema de procura da radiação solar, inexistência de sobre aquecimento, captarem a radiação solar directa e difusa, baixo custo e elevada eficiência óptica [33]. Este tipo de colectores permite que o perímetro completo do receptor seja iluminado. O factor de concentração (C_{CPC}) de um colector CPC bidimensional é dado pela Equação 12.

$$C_{CPC} = \frac{1}{\text{sen } \theta_a} \quad (12)$$

O valor do semi-ângulo de aceitação (Θ_a), para aplicações fotocatalíticas, varia entre 60 e 90°. Um caso especial é $\theta_a = 90^\circ$, originando $C_{CPC} = 1$. Quando isto ocorre toda a radiação UV que alcança a abertura do CPC, quer seja directa ou difusa, pode ser captada e direccionada para o reactor.

O reactor fotocatalítico contém o fluído e o catalisador, deve ser capaz de suportar pressões moderadas e transmitir a luz solar UV eficientemente. Tubagens cilíndricas são claramente as mais apropriadas para o transporte do fluído uma vez que têm associada uma perda de carga menor. A escolha de materiais com elevada transmissividade da luz UV e resistentes aos seus efeitos destrutivos é limitada. O material do reactor deve ser inerte tendo em consideração os químicos agressivos

(principalmente OH^\bullet) que circulam no seu interior. Devido aos requisitos referidos anteriormente, e tendo em consideração factores económicos, o material mais indicado é o vidro com baixo teor de ferro, como é o caso do vidro de borossilicato, que possui boas propriedades transmissoras na gama solar com uma interrupção abaixo de 285 nm [33].

Um factor muito importante relacionado com os fotoreactores é o diâmetro. O escoamento turbulento é necessário de modo a se obter uma mistura homogénea, contudo a perda de pressão torna-se um parâmetro importante que condiciona o *design* da instalação. Por estas razões, e também do ponto de vista prático, diâmetros inferiores a 20-25 mm não são viáveis. Diâmetros superiores a 50-60 mm não são considerados praticáveis [33].

O Fe^{3+} absorve os fotões solares como função da sua absorvância, devendo-se ter em consideração este efeito quando se determina a concentração óptima de catalisador em função do diâmetro do fotoreactor [36]. Contudo como a transmitância deve ser comparada a um determinado comprimento de onda, foi seleccionado 350 nm porque acima deste valor a absorvância do Fe^{3+} é grandemente reduzida. Na Figura 8 são apresentados resultados obtidos por Malato *et al.* [33] para diferentes diâmetros de tubos, sendo que demonstraram que quanto maior é o diâmetro do fotoreactor menor é a concentração óptima de catalisador.

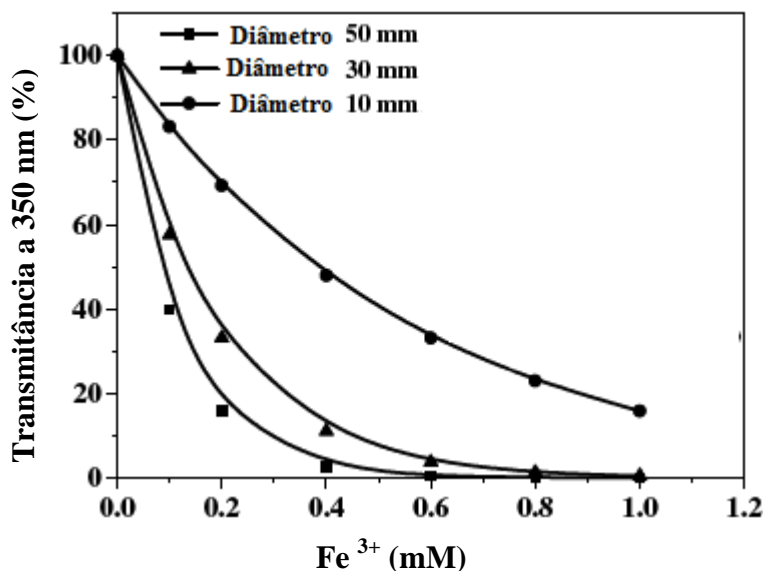


Figura 8 – Transmitância a 350 nm do Fe^{3+} dissolvido em água [33].

Como estes cálculos variam significativamente com os diferentes tipos de complexos formados durante o processo foto-Fenton eles devem ser demonstrados

experimentalmente. O grupo de investigação da Plataforma Solar de Almería na área fotoquímica concluiu, depois de várias experiências com diferentes fotoreactores e com luz solar, que a concentração óptima encontra-se entre 0,2-0,5 mM de Fe^{3+} [37, 38].

Um outro factor importante é a qualidade da superfície reflectora. As condições ideais de uma superfície reflectora para aplicações fotocatalíticas solares são as seguintes: elevada reflectividade no ultravioleta, resistente ao tempo e custo razoável. As superfícies que melhor cumprem as exigências referidas anteriormente são as de alumínio anodizado electropolidas e filmes plásticos orgânicos com revestimento de alumínio.

5. Materiais e Métodos

5.1 Instalação Piloto

Os ensaios foram realizados numa instalação piloto (Figura 9) localizada na cobertura do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Portugal. A instalação piloto é composta por colectores solares, 2 reservatórios, 2 bombas de recirculação (20 L/min), e tubos conectores de plástico (polipropileno), sendo operada em modo descontínuo. Os colectores solares são quatro unidades CPC, com $C_{CPC} = 1$, cada uma com $1,1 \text{ m}^2$ de área iluminada, cinco tubos de borossilicato (Schott-Duran tipo 3.3, Alemanha, “*cut-off*” a 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, comprimento 1500 mm e espessura 1.8 mm), conectados por junções de plástico (polipropileno) e inclinado a 41° que é a latitude local. De referir que a instalação apresenta a possibilidade de realizar dois ensaios em simultâneo, trabalhando-se assim em cada um deles apenas com $2,2 \text{ m}^2$ de área iluminada.



Figura 9 – Instalação piloto.

A intensidade da radiação solar UV foi medida por um radiómetro (Acadu 85-PLS) montado na instalação com o mesmo ângulo de inclinação, fornecendo dados em termos de radiação UV incidente por unidade de área (W_{UV}/m^2). A Equação 13 permite obter a quantidade de energia UV acumulada que é recebida por qualquer superfície que

se encontra na mesma posição em relação ao sol, por unidade de volume de água dentro do reactor, num determinado intervalo de tempo.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} ; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (13)$$

Onde:

- Δt : intervalo de tempo;
- t_n : tempo correspondente à amostra n;
- V_t : volume total do reactor;
- A_r : área iluminada;
- $\overline{UV}_{G,n}$: média da radiação solar UV medida durante o período Δt_n .

5.2 Determinações Analíticas

5.2.1. Ferro

A concentração total de ferro foi determinada pelo método colorimétrico com 1,10-fenantrolina, de acordo com a norma ISO 6332.

5.2.2. Peróxido de Hidrogénio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogénio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método do metavanadato de amónio [39].

5.2.3. Polifenóis

A concentração de polifenóis, expressa em mg/L de ácido cafeico, foi medida por espectrofotometria a 765 nm utilizando o reagente de Folin-Ciocalteau (Merck) [40].

5.2.4. Carbono Orgânico Dissolvido

Um analisador TC-TOC (Shimadzu, modelo 5000A) foi utilizado para determinar o COD.

5.2.5. Carência Química de Oxigénio

A CQO foi determinada pelo método colorimétrico com refluxo fechado (método 5220 D [41]), utilizando *kits* Merck® Spectroquant (Ref. 1.14541.0001).

5.2.6. Carência Biológica de Oxigénio

A medição da CBO_5 foi efectuada com o sistema OXITOP, o qual se baseia na medição do diferencial de pressão provocado pelo consumo de oxigénio, através de sensores electrónicos de pressão.

5.2.7. Sulfatos, nitritos, nitratos e cloretos

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

5.2.8. Azoto Amoniacal e Azoto Total

A concentração de azoto amoniacal e de azoto total foi medida através de *kits* Merck[®] Spectroquant (Ref. 1.00683.0001e Ref. 1.14763.001, respectivamente).

5.2.9. Fósforo Total

O fósforo total foi determinado pelo método colorimétrico com previa digestão por persulfato, de acordo com os métodos 4500 P B5 e 4500 P C [41].

5.2.10. Sólidos

Os sólidos totais, suspensos e dissolvidos foram determinados de acordo com o método 2540 [41].

O espectro entre 200-700 nm, a absorvância a 450 nm (método do metavanadato de amónio), 510 nm (método da fenantrolina), 765 nm (método de Folin-Ciocalteu) e 254 nm (conteúdo aromático) foram determinados utilizando um espectrofotómetro (Unicam, modelo Helios α), sendo que as amostras foram previamente filtradas, utilizando filtros de Nylon 0,2 μ m. O pH e a temperatura foram monitorizados ao longo dos ensaios utilizando um medidor multiparâmetro (Hanna, modelo HI 8424).

5.3 Avaliação da Biodegradabilidade

5.3.1. Teste de Zahn-Wellens

O teste de Zahn-Wellens (OCDE-302) foi utilizado para avaliar a biodegradabilidade das amostras parcialmente oxidadas pelo processo foto-Fenton. Num copo de vidro de 250 mL adicionou-se lamas activadas provenientes da ETAR do

Freixo (Águas do Porto, EM), nutrientes minerais (tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, e cloreto férrico) e 240 mL de cada amostra pré-tratada como fonte de carbono, tendo sido os copos mantidos no escuro, em constante agitação e arejamento, a 25 °C durante 28 dias (Figura 10). Paralelamente foram analisados nas mesmas condições um branco com água destilada e uma referência de glicose. Em todas as amostras o pH foi mantido entre 7 e 8. Em determinados dias foram retiradas amostras, filtradas (filtros de Nylon 0,2 µm) e medido o COD. A percentagem de biodegradabilidade para cada intervalo de tempo e para cada amostra foi calculada com base na Equação 14. Se a percentagem de biodegradabilidade atingir os 70% a amostra é considerada biodegradável [42].

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (14)$$

Onde:

- D_t : percentagem de degradação no tempo t (%);
- C_A : concentração do COD na amostra após 3 horas e 30 minutos de incubação (mg/L);
- C_t : concentração do COD na amostra no tempo t (mg/L);
- C_{BA} : concentração do COD no branco após 3 horas e 30 minutos de incubação (mg/L);
- C_B : concentração do COD no branco no tempo t (mg/L).



Figura 10 – Teste de Zahn-Wellens.

5.3.2. Respirometria com Lamas Activadas

A avaliação da biodegradabilidade foi também efectuada através do consumo de oxigénio dissolvido utilizando um medidor da YSI Incorporated (modelo 5300 biological oxygen) e um banho termostático da YSI Incorporated (modelo 5301 B) (Figura 11). O teste decorreu à temperatura de 25 °C. Na célula adicionou-se 5 ml de amostra, saturou-se de oxigénio com um insuflador de ar, e calibrou-se o aparelho para 100%. De seguida adicionou-se 1 ml de inoculo e introduziu-se a sonda de oxigénio, medindo-se de dois em dois minutos, durante trinta minutos, a percentagem de oxigénio dissolvido. De referir que o inoculo é proveniente do tanque de lamas activadas do aterro em estudo, e ao qual se adicionou nutrientes minerais (tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, e cloreto férrico). Através da representação gráfica da concentração de oxigénio dissolvido ao longo do tempo determinou-se para cada amostra a taxa de consumo de oxigénio ($\text{mg O}_2 \text{ consumido/ L}\cdot\text{h}^{-1}$). Devido à taxa de consumo de oxigénio no branco (1 ml de inoculo + 5 ml de água destilada) ser superior à taxa de consumo em algumas amostras não se efectuou a subtracção. Tal deve-se possivelmente ao facto de as amostras terem uma concentração elevada de cloretos que inibe a degradação, concentração essa que não foi tida em consideração quando se realizou o ensaio do branco.

Os valores obtidos para a taxa de consumo de oxigénio em cada amostra foram representados em função do carbono presente na amostra ($\text{mol O}_2 \text{ consumido/ mol C}\cdot\text{h}^{-1}$).



Figura 11 – Ensaio de respirometria com lamas activadas.

5.4 Procedimento Experimental

5.4.1 Ensaio Fenton

Realizou-se inicialmente um ensaio preliminar considerando a reacção Fenton. Para tal introduziu-se 40 litros de lixiviado no tanque de recirculação e procedeu-se à homogeneização do efluente em regime turbulento. De referir que apenas metade do colector foi utilizado neste ensaio, encontrando-se este tapado de modo a se dar apenas a reacção Fenton (i.e., de modo a impedir a incidência da radiação solar). Após 15 minutos de recirculação retirou-se uma amostra para caracterizar o efluente e adicionou-se H_2SO_4 (98% de pureza, Panreac) até baixar o pH para 2,8. No dia seguinte confirmou-se que o pH se encontrava no valor pretendido, tirou-se uma nova amostra e adicionou-se 20 mg/L de sulfato de ferro hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Panreac). Após recirculação durante 15 minutos voltou-se a tirar uma amostra. De seguida adicionou-se H_2O_2 (63% p/v, Panreac) de modo a se obter uma concentração entre 300 a 500 mg/L, isto para haver excesso de H_2O_2 , de modo a não ser um factor limitante da reacção. A concentração de H_2O_2 foi mantida durante todo o ensaio entre 300 e 500 mg/L e foram retiradas várias amostras de modo a avaliar o processo de degradação.

5.4.2 1º Ensaio Foto-Fenton

Para avaliar o processo foto-Fenton realizaram-se dois ensaios, sendo o primeiro para a determinação da cinética da reacção. Para tal introduziu-se 40 litros de lixiviado no tanque de recirculação e procedeu-se à homogeneização do efluente em regime turbulento. De referir que apenas metade do colector foi utilizado. Após 15 minutos de recirculação retirou-se uma amostra para caracterizar o efluente, e adicionou-se H_2SO_4 (98% de pureza, Panreac) até baixar o pH para 2,8. No dia seguinte confirmou-se que o pH se encontrava no valor pretendido, tirou-se uma nova amostra e adicionou-se 20 mg/L de sulfato de ferro hepta hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Panreac). Após recirculação durante 15 minutos voltou-se a tirar uma amostra. De seguida adicionou-se H_2O_2 (63% p/v, Panreac) de modo a se obter uma concentração entre 300 a 500 mg/L, e destapou-se os colectores para que possa ocorrer o processo foto-Fenton. A concentração de peróxido de hidrogénio foi mantida durante todo o ensaio entre 300 e 500 mg/L de modo a haver H_2O_2 em excesso. Foram retiradas várias amostras de modo a avaliar o processo de degradação.

5.4.3 2º Ensaio Foto-Fenton

No segundo ensaio utilizou-se 45 litros de lixiviado. O procedimento realizado foi idêntico ao descrito em 5.4.2., contudo a adição de H_2O_2 foi efectuada em pequenas quantidades determinadas previamente, e após o consumo total de cada quantidade de H_2O_2 adicionada foi retirada uma amostra para análise e adicionada nova quantidade de H_2O_2 . O objectivo deste ensaio foi a determinação do tempo óptimo de foto-tratamento de modo a obter um efluente não tóxico e biodegradável.

6. Caso de Estudo

No presente estudo foi utilizado o lixiviado de um aterro da Região Norte de Portugal que se encontra em exploração há dez anos. A composição dos resíduos depositados no aterro em estudo é aproximadamente 85% de resíduos urbanos e o restante de resíduos industriais banais.

O tratamento do lixiviado é feito por uma conjugação de vários processos (Figura 12):

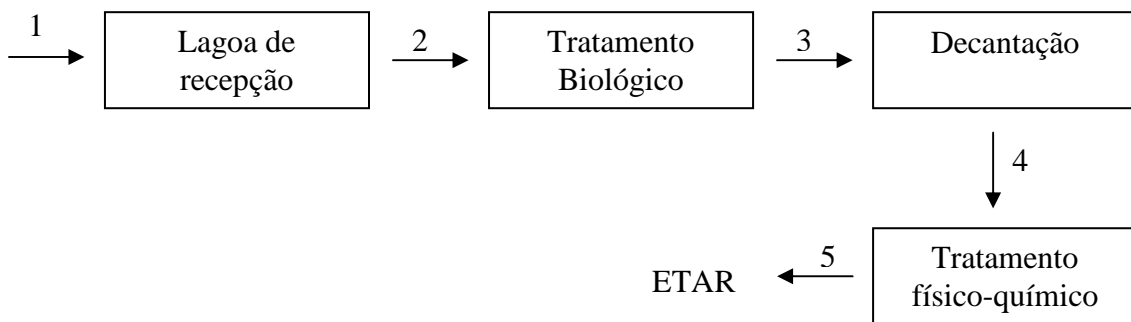


Figura 12 – Esquema do tratamento do lixiviado no aterro.

O lixiviado bruto (1) é bombeado para uma lagoa de recepção onde é homogeneizado e é injectado oxigénio líquido de modo a eliminar matéria orgânica e reduzir o mau odor. O efluente à saída da lagoa de recepção (2) é enviado para o tratamento biológico, sendo este constituído por uma zona anóxica e uma zona de lamas activadas. O lixiviado à saída do tratamento biológico (3) sofre uma decantação, sendo o sobrenadante (4) sujeito a tratamento físico-químico por flutuação. Por fim, após tratamento físico-químico, e devido ao efluente não cumprir a legislação em vigor para descarga no meio hídrico (Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto) é enviado para uma ETAR. Na Tabela 5 pode-se observar as características do lixiviado em 1, 2, 4 e 5.

Tabela 5 – Características físico-químicas do lixiviado ao longo do processo de tratamento.

Parâmetros	Unidades	1	2	4	4	4	5
Data	Dia/Mês/Ano	22/06/09	07/07/09	07/04/09	21/04/09	07/07/09	07/04/09
pH	Escala Sörensen	7,84	7,14	8,76	8,03	6,88	6,64
CQO	mg O ₂ /L	9960	4850	3270	3420	4575	2355
CBO ₅	mg O ₂ /L	3300	400	200	250	250	450
CBO ₅ /CQO	-	0,33	0,082	0,061	0,072	0,055	0,19
CT	mg C/L	7258	1879	3047	1400	1254	1857
CI	mg C/L	3806	614	1830	355	34	807
COD	mg C/L	3453	1265	1217	1045	1220	1050
Polifenóis	mg ác. cafeico/L	321,2	-	93,3	108,5	-	93,18
Ferro solúvel	mg Fe/L	18,9	-	9,9	9,5	-	9,83
Absorvância 254 nm	-	1,5	-	0,916	1,013	-	-
Cloretos	mg Cl/L	3556	-	-	3063	-	-
Azoto total	mg N/L	3390	1625	4070	1450	1375	3500
Nitratos	mg N-NO ₃ ⁻ /L	25	553	147	16	693	101
Azoto amoniacoal	mg N - NH ₄ ⁺ /L	-	517	2686	187	163	2374
Condutividade	mS/cm	33,4	-	21,3	17,5	-	22,9
SSV	mg/L	448	-	155	-	-	110
SSF	mg/L	-	-	77	-	-	73
Fósforo total	mg P/L	95,2	18,5	36,1	-	18,3	22,4
ST	g/L	-	-	11,6	-	-	15,3
SST	mg/L	552	-	232	-	-	183
Fosfatos	mg PO ₄ ²⁻ /L	22	5,09	-	5,7	5,27	-

Como se pode constatar por análise da Tabela 5, para o mesmo ponto de amostragem mas em dias diferentes verifica-se uma grande variabilidade de vários parâmetros, sendo que tal variabilidade temporal é comum nos lixiviados dos aterros e é referenciada como um dos grandes problemas para concepção de uma linha de tratamento adequada.

De acordo com a classificação apresentada na Tabela 1 o lixiviado bruto apresenta características de um lixiviado intermédio, encontrando-se a idade, o pH e a CQO dentro dos valores previstos para este tipo de lixiviados, estando a relação CBO₅/CQO próxima do limite dessa classificação. Verifica-se que o efluente apresenta uma condutividade muito elevada, sendo que tal deve-se à grande concentração de sais inorgânicos.

A injeção de oxigénio líquido na lagoa de recepção elimina grande parte da elevada carga orgânica do efluente, inclusivamente matéria orgânica biodegradável. Sendo assim à saída da lagoa de recepção tem-se um lixiviado com uma carga orgânica elevada e muito pouco biodegradável ($CBO_5/CQO = 0,082$), tal como se pode constatar pela baixa redução quer do COD quer da CQO entre o ponto 2 e o ponto 4. Tal facto é indicativo que o efluente possui compostos recalcitrantes que terão de ser removidos por outros processos que não o biológico.

Tendo o lixiviado bruto uma concentração de matéria orgânica elevada, e visto que a aplicação dos PAOs se revela dispendiosa, não é atractivo do ponto de vista económico a aplicação deste tipo de tratamento ao lixiviado bruto, recorrendo-se inicialmente a tratamentos mais económicos. Sendo assim para a realização dos ensaios utilizou-se o efluente após o decantador (4), pois após este ponto quase toda a matéria orgânica biodegradável foi eliminada, o que é adequado uma vez que se pretende que o PAO oxide principalmente a matéria orgânica recalcitrante. Entre o ponto 4 e o ponto 5 seleccionou-se o primeiro visto as determinações analíticas indicarem que o processo físico-químico aplicado não elimina significativamente o COD e a CQO, revelando-se assim mais interessante a aplicação do PAO no ponto 4, tendo em vista a possível eliminação do processo físico-químico de modo a reduzir os custos do processo de tratamento.

7. Resultados e Discussão

O efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs apresenta uma cor escura associada à elevada carga orgânica ($COD_{\text{médio}} = 1160 \text{ mg C/L}$; $CQO_{\text{média}} = 3755 \text{ mg O}_2/\text{L}$) e polifenóis. A elevada condutividade é resultado da grande concentração de sais inorgânicos. O efluente contém também grandes concentrações de sólidos suspensos, fixos e voláteis. O baixo coeficiente CBO_5/CQO (0,063) indica que o efluente pode ser considerado recalcitrante para o tratamento biológico. De referir que o lixiviado já contém ferro dissolvido ($9,7 \text{ mg Fe/L}$), facto que é útil pois os processos Fenton e foto-Fenton utilizam o ferro como catalisador.

Até certo ponto quanto maior é a concentração de ferro dissolvido maior é a velocidade da reacção, contudo deve-se utilizar a concentração óptima pois quanto menor for concentração de ferro menores serão os custos com reagentes e menor será a quantidade de lamas de ferro no final do processo, facto muito importante pois à deposição das lamas está associada um custo. Como referido anteriormente para o processo foto-Fenton com radiação solar a concentração óptima está entre 0,2-0,5 mM de Fe^{3+} [37, 38].

Normalmente considera-se que para o tratamento biológico funcionar correctamente o efluente não deve conter uma concentração de ferro superior a 20 mg/L. Sendo assim, uma vez que este valor se encontra dentro da gama óptima de concentração de ferro para ocorrer o processo foto-Fenton com radiação solar, e que após a aplicação do PAO se pretende enviar o efluente para tratamento biológico, determinou-se que 20 mg Fe/L seria a quantidade de ferro adicionada em todos os ensaios. No total tem-se uma concentração de ferro dissolvido de aproximadamente 30 mg Fe/L, valor superior ao limite referido para o tratamento biológico funcionar correctamente, contudo como antes de proceder ao tratamento biológico é necessário neutralizar o efluente grande parte do ferro irá precipitar.

De notar que esta concentração de ferro está dentro da gama óptima para o processo foto-Fenton mas não para o processo de Fenton, contudo como se pretende comparar a eficácia dos dois processos utilizou-se as mesmas condições experimentais em ambos os casos. O pH de 2,8 foi utilizado também em todos os ensaios pelo facto de a este pH a espécie de ferro predominante ser a mais foto-activa.

7.1 Processo Fenton

O primeiro ensaio refere-se ao tratamento do efluente através da reacção Fenton. Com a adição do ácido sulfúrico para correcção do pH para o valor pretendido conseguiu-se uma mineralização de 38%, sendo que tal é atribuído à mineralização dos compostos orgânicos mais oxidados e também à formação de grandes quantidades de espuma resultado das bolhas de dióxido de carbono que retêm grandes quantidades de COD, sendo que com desaparecimento da espuma durante o processo a matéria orgânica volta para a fase líquida.

Após 11 dias de tratamento consegue-se atingir uma mineralização adicional de 10 %, perfazendo um total de 48%, consumindo aproximadamente 54 mM de H_2O_2 . A baixa velocidade de reacção verificada pode ser justificada pela reduzida concentração de ferro e baixa taxa de regeneração do Fe^{2+} (Equação 2) na ausência de luz UV-visível.

De notar que apesar de se ter adicionado 20 mg Fe/L e de o efluente conter 9,5 mg Fe/L a concentração de ferro dissolvido inicial é baixa e aumenta ao longo da reacção, sendo que tal deve-se possivelmente ao facto de o ferro inicialmente estar complexado com outros compostos, tendo posteriormente ficado disponível. É ainda de referir que quando a concentração de ferro aumenta significativamente (dia 6 para dia 9) verifica-se um aumento na velocidade de degradação do COD (Figura 13).

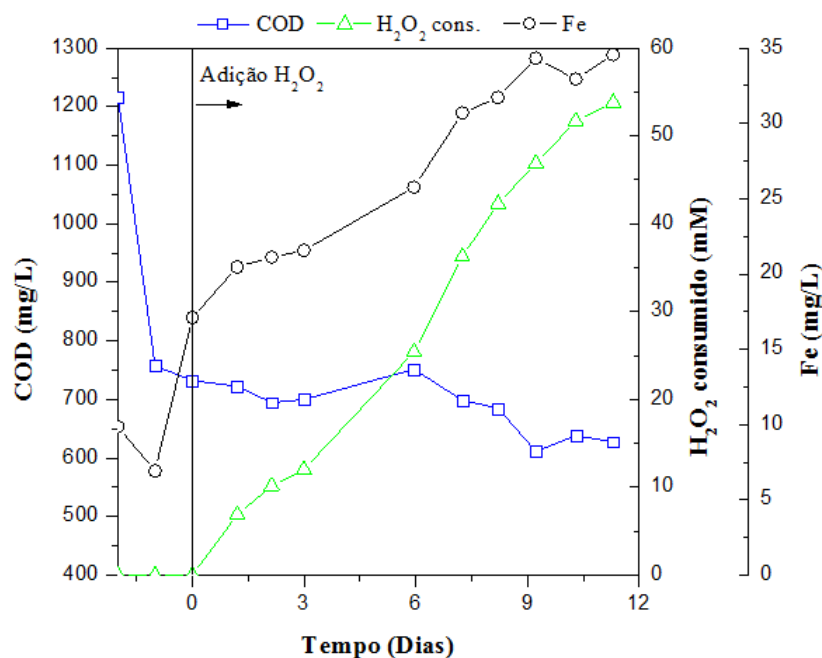


Figura 13 – Mineralização, consumo de H_2O_2 e concentração de ferro no tratamento do lixiviado pelo processo Fenton.

Pela análise da Figura 14 verifica-se que a correcção do pH para o valor pretendido por adição de ácido sulfúrico permite uma elevada redução da absorvância a 254 nm (conteúdo aromático), contudo após o início da reacção Fenton esta diminuição não foi significativa, passando de 0,582 para 0,386 no final de 11 dias de tratamento. O pH manteve-se aproximadamente constante durante toda a reacção.

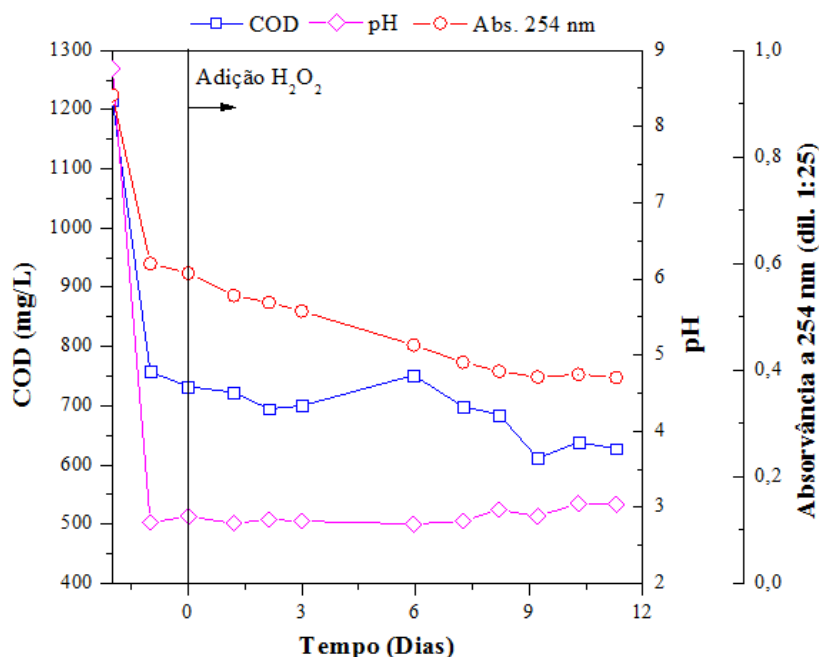


Figura 14 – Mineralização, pH e absorvância a 254 nm no tratamento do lixiviado pelo processo Fenton.

Na Figura 15 pode-se observar o aspecto do efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs, e no final do tratamento pelo processo Fenton.

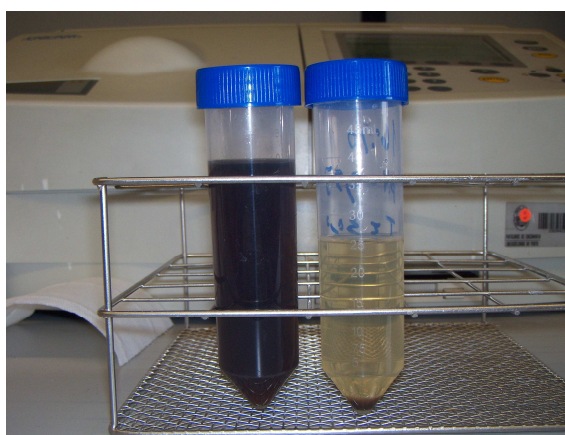


Figura 15 – Fotografia do efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs (à esquerda) e no final do tratamento pelo processo Fenton (à direita).

7.2 Processo foto-Fenton (1º Ensaio)

De modo a comparar a eficiência dos processos realizou-se um ensaio no qual o efluente foi tratado pelo processo foto-Fenton nas mesmas condições que o ensaio anterior, e tendo como objectivo determinar a cinética da reacção. Neste ensaio após 3,4 dias ($218 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$) obteve-se uma mineralização de 86% ($\text{COD}_{\text{Final}} = 126,9 \text{ mg/L}$), consumindo-se 366 mM de H_2O_2 . Resultados semelhantes foram obtidos por Hermosilla *et al.* [26], que no tratamento de um lixiviado estabilizado e utilizando uma concentração de $0,05 \text{ M}$ de Fe^{2+} e $0,075 \text{ M}$ de H_2O_2 conseguiram uma mineralização de aproximadamente 80%.

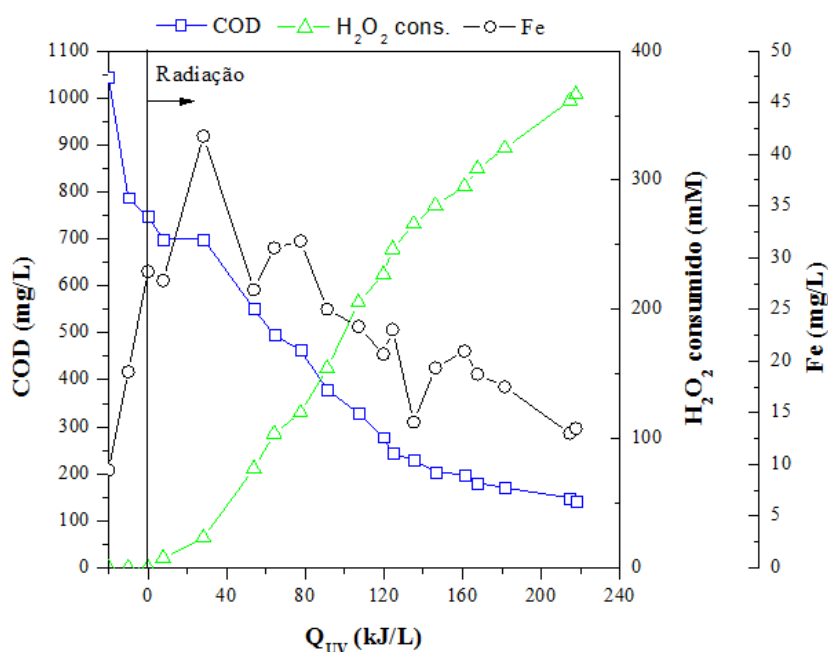


Figura 16 – Mineralização, consumo de H_2O_2 e concentração de ferro no 1º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.

A Figura 16 mostra uma reacção inicial muito lenta até aproximadamente $42 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$, isto devido à oxidação parcial dos compostos orgânicos, baixa concentração de ferro, resultado da complexação com alguns compostos orgânicos, e à intensa cor escura do efluente que reduz a penetração da luz solar. A segunda parte da curva de degradação do COD evidencia uma cinética de 1ª ordem (constante cinética (k) = $0,011 \text{ L/kJ}_{\text{UV}}$, velocidade inicial de degradação (r_0) = $11,70 \text{ mg/kJ}_{\text{UV}}$) até $135 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$. O perfil de consumo do H_2O_2 demonstra uma correlação linear com a energia UV acumulada por unidade de volume de efluente durante o segundo período da reacção ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,38$

mmol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$). Após $135 \text{ kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ e até ao final do ensaio existe uma terceira fase da reacção onde se verifica uma diminuição da taxa de degradação do COD ($k = 0,005 \text{ L}/\text{kJ}_{\text{UV}}$, $r_0 = 5,2 \text{ mg}/\text{kJ}_{\text{UV}}$) e de consumo de H_2O_2 ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,19 \text{ mmol } \text{H}_2\text{O}_2/\text{kJ}_{\text{UV}}$). Tal diminuição é explicada pelo decréscimo da concentração de ferro dissolvido, devendo-se esta por sua vez à complexação do ferro com produtos finais, normalmente grupos carboxílicos de baixo peso molecular, e à precipitação do ferro devido ao aumento do pH.

Verifica-se que o pH vai aumentando ao longo da reacção, atingindo o valor máximo de 3,6 no final (Figura 17). Tal deve-se possivelmente à oxidação de ácidos orgânicos, e implica que durante parte do tratamento o pH não esteve de acordo com o valor referido como óptimo. Oller *et al.* [43] obtiveram resultados semelhantes, verificando um aumento do pH durante o processo foto-Fenton até um valor próximo de 4 no final da reacção.

A absorvância a 254 nm atinge no final da reacção um valor próximo de zero.

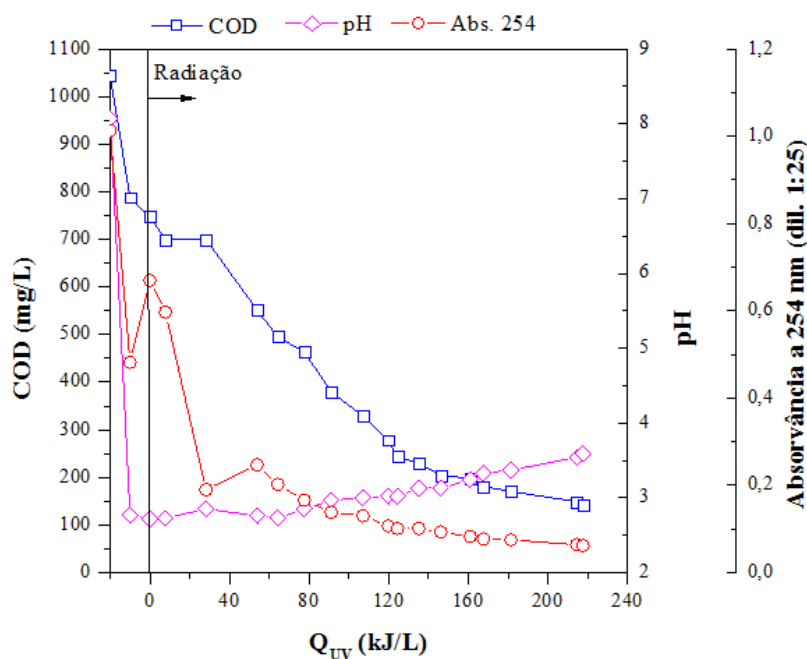


Figura 17 – Mineralização, pH e absorvância a 254 nm no 1º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.

Na Figura 18 pode-se observar o aspecto do efluente do ponto seleccionado para aplicação do foto-tratamento, e no final do tratamento pelo processo foto-Fenton.



Figura 18 – Fotografia do efluente do ponto seleccionado para aplicação dos PAOs (à esquerda) e no final do tratamento pelo processo foto-Fenton com radiação solar (à direita).

Nas mesmas condições experimentais o processo foto-Fenton com radiação solar mostrou ser mais eficiente na remoção dos contaminantes do que o processo Fenton, para além de apresentar uma cinética de degradação muito mais rápida, demonstrando que os fotões solares apresentam um papel preponderante na regeneração do Fe^{2+} . Sendo assim, o processo Fenton deixa de ser considerado como uma boa opção quando comparado com o processo foto-Fenton, contudo revela-se uma mais valia para instalações que operam com o processo foto-Fenton com radiação solar pois em períodos em que não existe radiação solar (noite) este processo permite a lenta mas contínua mineralização dos contaminantes, consumindo pouco H_2O_2 . Para tal durante o período escuro a concentração de H_2O_2 deve ser baixa para evitar que ocorram reacções paralelas que prejudicam a eficiência do processo.

7.3 Processo foto-Fenton (2º Ensaio)

Como referido anteriormente o processo foto-Fenton revela-se como uma opção viável para o tratamento do lixiviado, contudo este tipo de tratamento é dispendioso quando comparado com o tratamento biológico. Sendo assim, de modo a determinar o tempo óptimo de foto-tratamento para se obter um efluente biodegradável e não tóxico que possa ser sujeito a tratamento biológico e este ser eficiente efectuou-se um novo ensaio. Neste ensaio adicionou-se uma pequena quantidade de H_2O_2 determinada previamente, e após o consumo total desta foi retirada uma amostra para determinar vários parâmetros e para avaliação da biodegradabilidade, voltando-se a adicionar H_2O_2 .

De referir que o facto de deixar que o H_2O_2 seja totalmente consumido é de grande importância de modo a evitar que a reacção Fenton ocorra após a recolha da amostra, evitando possíveis interferências nos testes de biodegradabilidade.

Tal como se tinha verificado no 1º Ensaio com o processo foto-Fenton, a absorvância a 254 nm diminui para um valor próximo de zero no final da reacção. Tal acontece também com a concentração de polifenóis, contudo verifica-se que em algumas fases do foto-tratamento relativamente à fase anterior a concentração destes aumenta, sendo que tal explicado pela degradação de polifenóis com vários anéis aromáticos num maior numero de polifenóis com menor número de anéis e portanto mais simples.

O perfil da degradação do COD como seria de esperar é também idêntico, e o valor no final da reacção também é aproximadamente igual em ambos os ensaios, contudo a quantidade de H_2O_2 consumida é muito inferior no 2º Ensaio (275 mM) relativamente ao 1º Ensaio (366 mM), sendo que tal acontece pois a adição de pequenas quantidades em vez da quantidade total de uma só vez evita que ocorram reacções paralelas que prejudicam a eficiência da reacção. Resultados semelhantes foram obtidos por Primo *et al.* [44], que no tratamento de um lixiviado pelo processo foto-Fenton, pelo facto de adicionarem H_2O_2 de 15 em 15 minutos em vez de adicionarem uma só dose, conseguiram aumentar a remoção do COD de 78% para 86%.

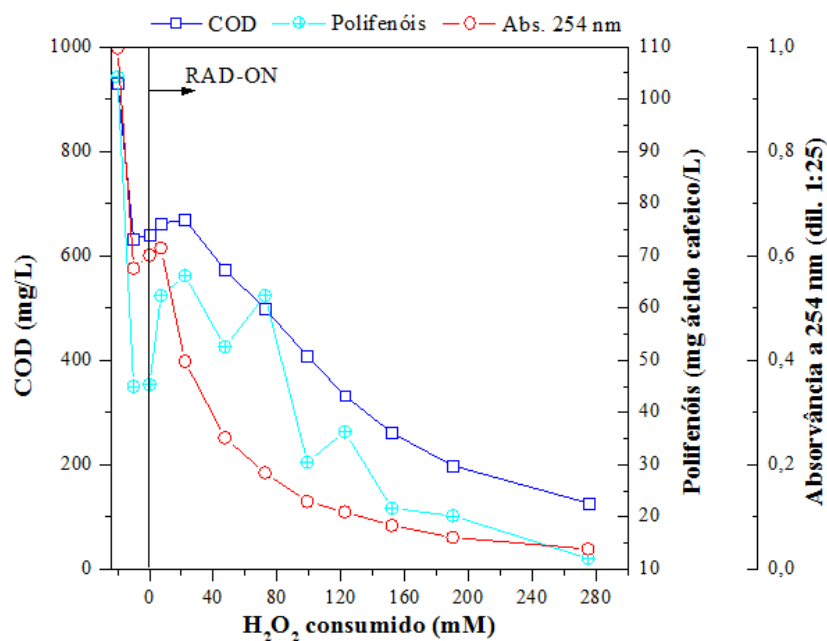


Figura 19 – Mineralização, concentração de polifenóis e absorvância a 254 nm no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.

Mais uma vez verifica-se que o valor do pH aumenta ao longo da reacção até um valor próximo de 4. Consequentemente o ferro precipita, verificando-se uma diminuição na concentração de ferro dissolvido, afectando negativamente a velocidade de degradação do COD (Figura 20).

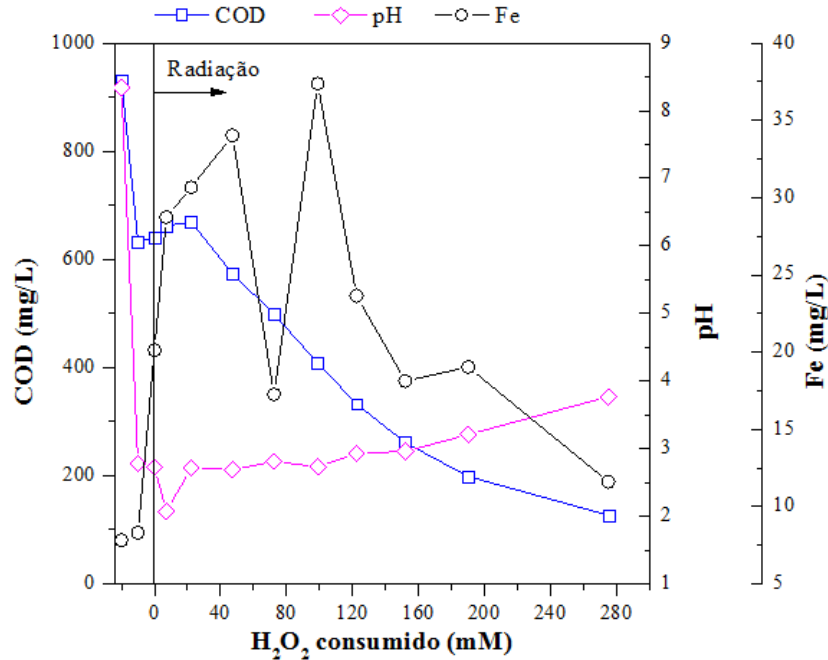


Figura 20 – Mineralização, pH e concentração de ferro no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.

A CQO das amostras foi determinada de modo a avaliar o estado médio de oxidação (EMO; em inglês, AOS). Este parâmetro toma valores entre + 4 para o CO₂, o estado mais oxidado do carbono, e - 4 para o CH₄, o estado mais reduzido do carbono, e é um bom indicador relativamente às alterações da composição da matéria orgânica dissolvida. Um aumento deste parâmetro significa que durante o processo se formaram compostos intermediários em estados mais oxidados, indicando indirectamente um possível aumento da biodegradabilidade do efluente, sendo contudo necessário avaliar a biodegradabilidade por métodos directos.

$$EMO = \frac{4(COD - CQO)}{COD} \quad (15)$$

Determinou-se o parâmetro EMO para cada uma das amostras, e de modo a avaliar a biodegradabilidade do efluente ao longo do tratamento efectuou-se para cada

uma das amostras o teste de respirometria com lamas activadas e o teste de Zahn-Wellens.

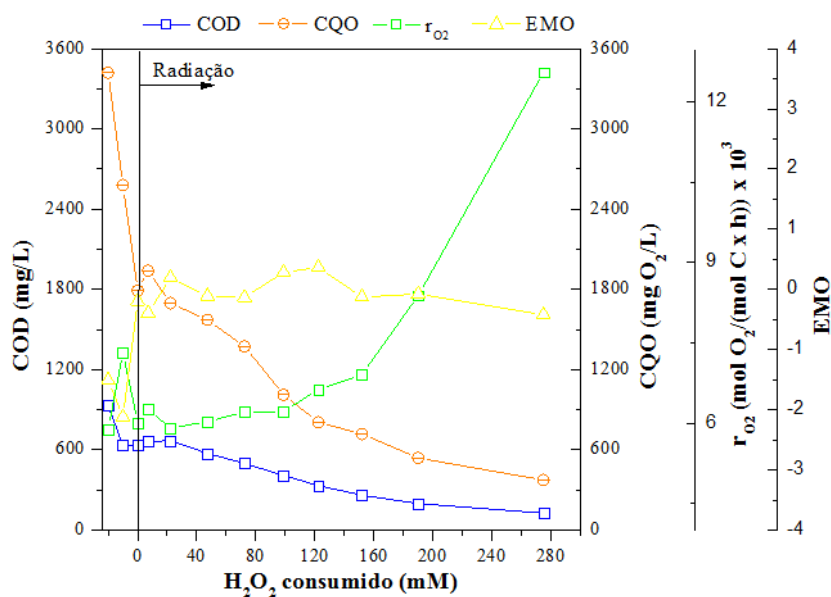


Figura 21 – COD, CQO, r_{O_2} e EMO no 2º ensaio do tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton.

Como se pode verificar pela análise da Figura 21 o EMO começa em -1,5 e atinge um máximo de 0,4 quando se consumiu 122 mM de H₂O₂ (Amostra 9), indicando que se formaram compostos em estados mais oxidados, demonstrando indirectamente que o tratamento aumentou a biodegradabilidade.

Pelo teste de respirometria com lamas activadas constata-se que ao longo do tratamento a taxa de consumo de oxigénio aumenta, indicando que a capacidade inibitória do efluente é menor e portanto que é mais biodegradável.

Através dos resultados do teste de Zahn-Wellens (Figura 22), constata-se que apenas as amostras 10,11 e 12 atingiram a percentagem de degradação de 70%, valor que é definido como o limite a partir do qual as amostras são consideradas biodegradáveis, ficando todas as outras abaixo do valor definido. Contudo uma vez que a amostra 9 obteve uma percentagem de degradação de 67,8%, ficando muito próximo do limite de biodegradabilidade, e conjugando estes resultados com os resultados obtidos pelo teste de respirometria, com o parâmetro EMO, e com os resultados da cinética, pode-se definir a amostra 9 como o ponto óptimo para o foto-tratamento, consumindo 122 mM de H₂O₂ e necessitando de 78 kJ_{UV}/L, obtendo-se cerca de 56% de mineralização do efluente.

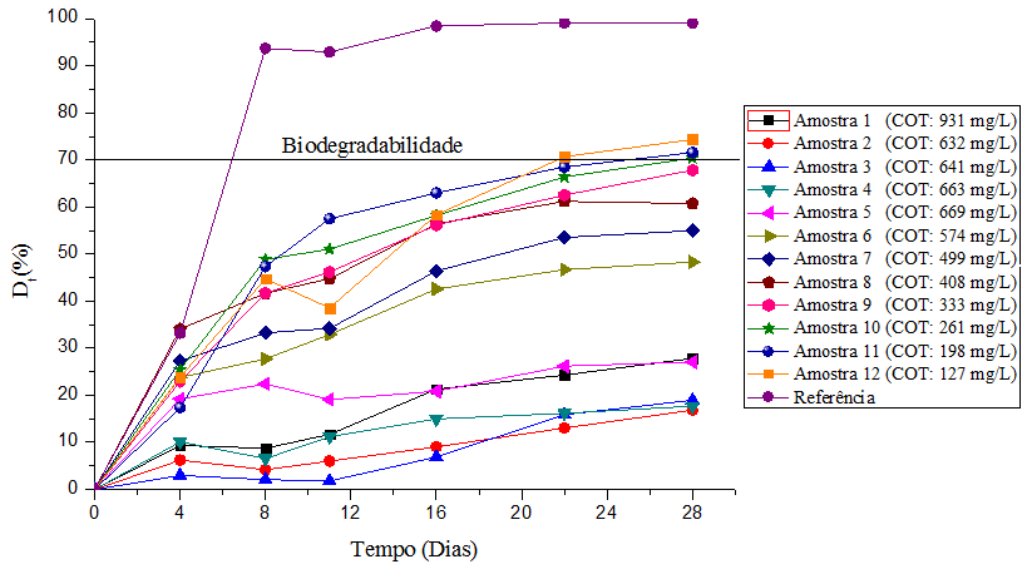


Figura 22 – Resultados do teste de Zahn-Wellens.

É importante analisar as espécies em que o azoto se encontra ao longo do processo. Pela observação da Figura 23 verifica-se que a concentração total de azoto permanece aproximadamente constante durante todo o processo, sendo indicativo que durante o tratamento não se formou azoto gasoso. A concentração de azoto amoniacal permanece também relativamente constante ao longo do processo. Relativamente aos nitratos verifica-se que a sua concentração diminui rapidamente, passando a ser não detectável (inferior a 0,3 mg N-NO₃⁻/L) a partir da amostra 3. Observa-se também uma diminuição da concentração de azoto orgânico da amostra 1 para a 4, permanecendo a partir deste ponto constante, e um aumento da concentração de nitratos da amostra 1 para a 4, permanecendo também a partir deste ponto constante. Uma explicação é que parte do azoto orgânico é convertido em nitratos, sendo estes rapidamente oxidados a nitratos, sendo por esta razão que a concentração de azoto orgânico diminui e a concentração de nitratos aumenta.

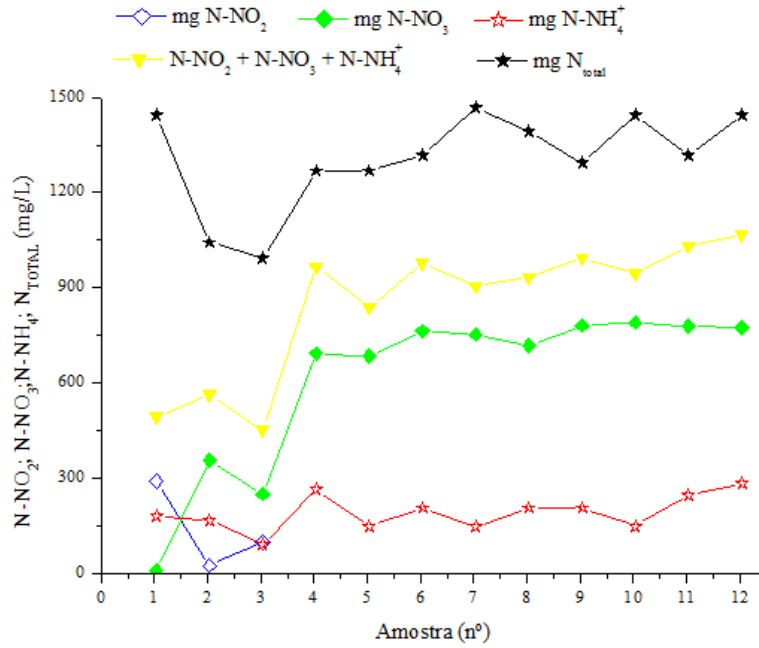


Figura 23 – Concentração nitritos, nitratos, azoto amoniacal e azoto total.

Por análise da Figura 24 verifica-se da amostra 1 para a amostra 2 um aumento significativo na concentração de sulfatos, sendo tal devido à adição de ácido sulfúrico para baixar o pH para o valor pretendido. A partir do ponto 2 e até ao final da reacção a concentração de sulfatos permanece aproximadamente constante.

A concentração de fósforo e fosfatos diminui ao longo da reacção, obtendo-se no final do ensaio concentrações próximas de zero. Tal deve-se possivelmente a reacções de complexação entre estes elementos e compostos orgânicos intermediários que se formaram durante o processo.

A concentração de cloretos permanece aproximadamente constante durante todo o ensaio.

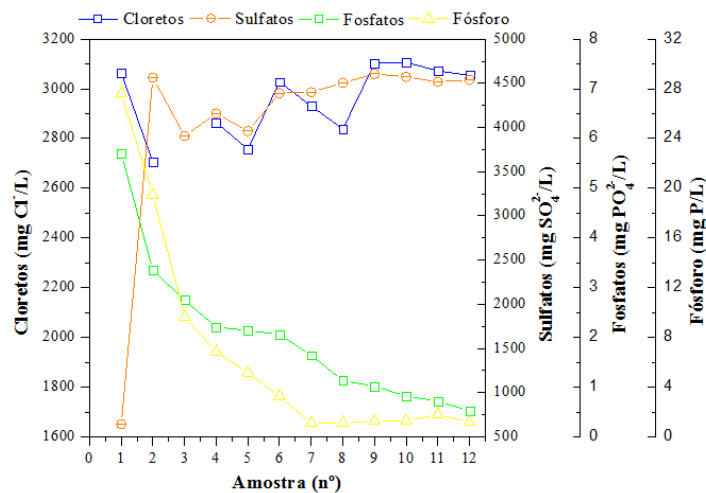


Figura 24 – Concentração de cloretos, sulfatos, fosfatos e fósforo.

Na Tabela 6 pode-se observar algumas das características do efluente para o ponto óptimo de foto-tratamento determinado, e os respectivos limites a que alguns desses parâmetros estão sujeitos de acordo com a legislação em vigor para descarga do efluente no meio hídrico (Anexo XVIII do Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto).

Tabela 6 – Características do lixiviado no ponto óptimo de foto-tratamento e os limites de descarga de acordo com o Decreto-lei n.º 236/98.

Parâmetro	Unidades	Lixiviado no ponto óptimo de foto-tratamento	Decreto-lei n.º 236/98
pH	Escala Sörensen	2,93	6,0 – 9,0
CBO ₅ , 20°C	mg O ₂ /L	56	40
CQO	mg O ₂ /L	806	150
COD	mg C/L	332,8	-
Nitritos	mg N-NO ₂ ⁻ /L	Inferior a 0,3	-
Nitratos	mg N-NO ₃ ⁻ /L	788,0	50
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /L	214	10
Azoto total	mg N/L	1300	15
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /L	4605,9	2000
Fósforo total	mg P/L	1,3	10
Fosfatos	mg PO ₄ ²⁻	1,0	-
Polifenóis	mg ácido cafeico/L	36,3	-
Cloretos	mg Cl ⁻ /L	3103	-
Ferro solúvel	mg/L	23,6	-
EMO	Adimensional	0,4	-

Uma vez que a concentração de sulfatos no ponto óptimo determinado é muito superior ao valor limite de emissão imposto pela legislação, e que a maior parte deste é resultado da adição do ácido sulfúrico, sugere-se a utilização de ácido clorídrico (em vez de ácido sulfúrico) para baixar o pH, de modo a se cumprir a legislação relativamente a este parâmetro.

Devido à elevada concentração de nitratos e azoto amoniacal sugere-se um processo biológico combinado (anóxico + aeróbio) com recirculação, de modo a proceder à desnitrificação dos nitratos e nitritos a azoto gasoso, e à nitrificação do azoto amoniacal a nitratos.

No reactor anóxico a relação CQO: N referida como óptima é 3:1 [45]. Sendo assim, e uma vez que tal relação não se verifica, terá de se adicionar uma fonte de carbono, sugerindo-se o metanol.

O pH neste ponto não cumpre a legislação, contudo uma vez que para se proceder ao tratamento biológico é necessário neutralizar o efluente, no final do tratamento biológico o pH encontrar-se-á dentro dos limites impostos.

8. Viabilidade Económica

Verificou-se que o processo foto-Fenton com radiação solar apresenta elevada velocidade de reacção e que é eficaz na eliminação dos contaminantes recalcitrantes para o tratamento biológico, contudo é necessário efectuar uma avaliação económica de modo a verificar se a aplicação do processo é viável. Como foi referido anteriormente, o tratamento biológico é a melhor opção em termos custo-eficácia, sendo o objectivo da aplicação do processo foto-Fenton tornar o efluente biodegradável. O ponto óptimo de foto-tratamento determinado de modo ao efluente possuir estas características foi 78 kJ_{UV}/L, consumindo 122 mM de H₂O₂. Sendo assim a aproximação económica realizada será efectuada com base nestes resultados.

De referir que todos os custos apresentados de seguida foram efectuados com base na bibliografia [33].

Para a avaliação económica é necessário ter em consideração:

- O investimento: custo da instalação, contingências do projecto, engenharia do sistema, peças de reserva.
- Os custos operacionais: custos com os funcionários, custo com o material para manutenção, electricidade e químicos.

Para obter o custo anual de tratamento por metro cúbico de efluente tratado o investimento é convertido num custo anual tendo em consideração uma taxa fixa que se obtém calculando todos os custos fixos para o tempo de vida da instalação. Sendo assim o custo anual e o custo de tratamento pode ser calculado da seguinte forma:

$$Custo \cdot anual = Investimento \times Taxa + Custos \cdot operacionais \quad (16)$$

$$Custo \cdot de \cdot tratamento = \frac{Custo \cdot anual}{Capacidade \cdot anual \cdot de \cdot tratamento} \quad (17)$$

De acordo com informações fornecidas pelo aterro em estudo o caudal médio diário de lixiviado é cerca de 100 m³, ou seja, num ano ter-se-ia cerca de 36500 m³. Para o dimensionamento da área de colectores necessária para o tratamento deste volume de efluente utilizou-se os dados da Figura 7, segundo a qual na zona da região norte do país onde se encontra o aterro o valor médio anual da quantidade total de radiação global

entre 1938-1970 está entre 145 a 150 kcal/cm², tendo-se seleccionado o valor médio deste intervalo. Uma vez que a radiação UV é a que se apresenta como mais relevante para o processo nos cálculos teve-se apenas esta em consideração, sendo que se admitiu que 5% da radiação total corresponde a radiação UV. Tendo em consideração estes pressupostos, num ano a energia média UV acumulada no local em estudo é 308680 kJ/m². A área de colectores necessária é obtida pela Equação 18:

$$A_c = \frac{E_{UV} \times V_a}{R_{UV}} \quad (18)$$

Onde:

- A_c : área de colectores (m²);
- E_{UV} : energia UV necessária para se atingir o ponto óptimo de fototratamento (kJ/L);
- V_a : volume anual de efluente (L);
- R_{UV} : radiação anual UV acumulada no local de estudo (kJ/m²).

De acordo com a Equação 18 a área de colectores necessária é 9223 m². De referir que os custos operacionais são relativos a um ano de tratamento.

Tabela 7 – Investimento e custos operacionais.

A	Custo da instalação	9223 m ² de CPCs	2103075 €
B	Contingências do projecto	Considerou-se 15% de A	315461 €
C	Engenharia do sistema	Considerou-se 50% de A + B	1209268 €
D	Peças de reserva	Considerou-se 0,5% de A + B	120927 €
E	Investimento	A + B + C + D	3748732 €
F	Funcionários	Considerou-se que é necessário 0,25 homens por ano, ou seja, uma pessoa a tempo parcial. Admitiu-se um custo de 12000 €/homem/ano	3000 €
G	Custos com o material para manutenção	Considerou-se 2% de A + B	48371 €
H	Electricidade	Considerou-se um consumo médio de electricidade de 60 kWh/m ² , e um custo de 0,1 €/kWh	55339 €
I	Químicos	A quantidade necessária de H ₂ O ₂ seria 148920 kg. Admitindo que se utiliza uma solução comercial de H ₂ O ₂ 30% (m/v), seriam necessários 496000 litros, e que o custo desta solução é 0,21 €/L.	104244 €
		Garantindo uma concentração mínima de 20 mg/L seria necessário 730 kg de ferro. Admitindo que se adiciona sulfato de ferro hepta hidratado (FeSO ₄ ·7H ₂ O), seria necessário 3634 kg, e que o custo deste é 0,3 €/kg.	1090 €
		É necessário acidificar o efluente antes de realizar o foto-Fenton de modo a se obter o pH de 2,8. A quantidade gasta para acidificar o efluente foi 3,75 mM de H ₂ SO ₄ . Admitindo que se utiliza uma solução de H ₂ SO ₄ 98% (m/v), seriam necessários 137000 litros, e que o custo desta é 0,02 €/L.	2281 €
		Antes de enviar o efluente para tratamento biológico é necessário neutraliza-lo. A quantidade de NaOH gasta para neutralizar o efluente foi 0,99 mM. Admitindo que a solução de NaOH tem 50% (m/v), seriam necessários 14599 litros, e que o custo deste é 0,1 €/L.	1460 €
J	Custo total de Operação	F + G + H + I	215784 €

De acordo com a Equação 16, e considerando uma taxa de 12%, o custo anual será 665632 euros. Sendo assim, uma vez que o volume de efluente tratado anualmente é 36500 m³, de acordo com a Equação 17 o custo anual de tratamento é 18,2 €/m³. De referir que o elevado preço de tratamento deve-se ao investimento, pois tendo em consideração apenas os custos operacionais o custo de tratamento é 5,9 €/m³.

O tratamento revelar-se-ia mais interessante num local onde a quantidade de radiação UV por unidade de área fosse superior. A título de exemplo refere-se o custo deste tratamento se a instalação estivesse localizada em Almería, Espanha. Neste local a radiação UV média anual é 18,6 W/m². Refazendo os cálculos apresentados anteriormente obter-se-ia um custo de tratamento de 11,9 €/m³, valor muito inferior ao apresentado anteriormente. Sendo assim esta tecnologia revela-se particularmente interessante quando aplicada em locais com grande disponibilidade de radiação UV.

Caso se pretenda aplicar o tratamento em grande escala ter-se-á de efectuar uma avaliação económica pormenorizada e actual pois os custos de tratamento apresentados têm como o objectivo fazer uma aproximação tendo em consideração os valores apresentados na bibliografia, pois este tipo de instalação ainda não é construída em grande escala e em série, sendo de enorme dificuldade prever um custo correcto.

9. Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro

9.1 Conclusões

Os lixiviados dos aterros são extremamente poluentes e necessitam de ser tratados adequadamente antes de serem devolvidos ao meio hídrico.

Em bruto o lixiviado em estudo apresenta elevada carga orgânica, grande quantidade de sais inorgânicos, grande concentração de azoto amoniacal, pH alcalino e baixo nível de biodegradabilidade indicado pelo baixo coeficiente CBO_5/CQO .

Tendo conhecimento do processo de tratamento a que o lixiviado é sujeito no aterro e as características ao longo do mesmo, para aplicação dos PAOs seleccionou-se o efluente à saída do decantador pois neste local grande parte da matéria orgânica já foi degradada, incluindo a matéria orgânica biodegradável, apresentando uma relação CBO_5/CQO muito baixa, indicativo do baixo nível de biodegradabilidade, pretendendo-se eliminar ou converter em compostos biodegradáveis os compostos recalcitrantes.

O tratamento do lixiviado pelos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar permite concluir que para as mesmas condições experimentais que foram utilizadas, o processo foto-Fenton apresenta uma cinética de degradação do COD muito mais rápida além de ser mais eficaz na remoção dos contaminantes, demonstrando que os fótons solares apresentam um papel preponderante na regeneração do Fe^{2+} , aumentando a velocidade da reacção.

Devido aos elevados custos dos PAOs relativamente ao tratamento biológico determinou-se o tempo óptimo de foto-tratamento para o qual o lixiviado seria biodegradável e poderia ser sujeito a tratamento biológico.

Em termos económicos verificou-se que o processo é bastante dispendioso devido ao elevado investimento, contudo uma avaliação mais pormenorizada terá de ser efectuada caso se pretenda implementar o processo. Apesar de este processo ser mais dispendioso relativamente a processos como a osmose inversa que permitem taxas de remoção dos contaminantes superiores, o processo foto-Fenton implica a destruição química dos contaminantes enquanto que o tratamento por osmose inversa apenas transfere de fase os contaminantes, não sendo portanto um processo eficaz na resolução dos problemas ambientais.

Pode-se afirmar que o processo foto-Fenton com radiação solar é eficaz na degradação de contaminantes que se revelam recalcitrantes para o tratamento biológico,

conseguindo-se obter um efluente biodegradável, podendo assim ser integrado no tratamento dos lixiviados.

9.2 Sugestões para Trabalho Futuro

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo da utilização de concentrações de ferro mais elevadas no processo foto-Fenton, de modo a verificar se o aumento da velocidade da reacção por acréscimo da concentração de ferro compensa o custo associado à maior quantidade de lamas de ferro que se irão formar e que necessitam de ser depositadas e ao aumento da quantidade de reagente gasta.

Propõe-se também um estudo da possibilidade de reciclar o ferro utilizado, pois seria interessante do ponto de vista económico e ambiental.

Relativamente à biodegradabilidade do efluente no ponto óptimo de fototratamento determinado sugere-se que se teste o tratamento biológico combinado (anóxico + aeróbio) à escala piloto de modo avaliar a sua eficiência.

Referências Bibliográficas

- [1] E.S.K Chian, F.B. DeWalle, Evaluation of leachate treatment: characterization of leachate, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, (1977).
- [2] Y. Deng, J.D. Englehardt, Treatment of landfill leachate by the Fenton process, Water Reserch 40 (2006) 3683-3694.
- [3] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for wastewater treatment, Chemistry Reviews 93 (1993) 671–698.
- [4] Relatório da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico, A UE e a Gestão dos Resíduos, Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2000.
- [5] Relatório da Agência Europeia do Ambiente, The road from landfilling to recycling: common destination, different routes, Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Europeias, 2007.
- [6] Instituto Regulador da Água e Resíduos, Relatório anual do sector de águas e resíduos em Portugal 2007, Volume 1 – Caracterização geral do sector, Novembro de 2008
- [7] Relatório de Estado do Ambiente 2007, Portugal.
- [8] Instituto Nacional dos Resíduos, “Resíduos Sólidos Urbanos – Conceção, Construção e Exploração de Tecnosistemas”, 2002.
- [9] S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 468-493.

- [10] T.H. Christensen, P. Kjeldsen, Landfill emissions and environmental impact: An introduction, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, Volume III, CISA, Cagliari, Italy, 1995.
- [11] E.S.K. Chian, F.B. Dewalle, Sanitary landfill leachates and their treatment, Journal of the Environmental Engineering Division (1976) 411–431.
- [12] H. Ehrig, R. Stegmann, Biological process, Landfilling of Waste: Leachate, Elsevier Applied Science, London, New York (1992).
- [13] H.D. Robinson, The technical aspects of controlled waste management: A review of the composition of leachates from domestic wastes in landfill sites, Waste Science and Research (1995).
- [14] W.Y. Ahn, M.S. Kang, S.K. Yim, K.H. Choi, Advanced landfill leachate treatment using integrated membrane process, Desalination 149 (2002) 109–114.
- [15] F. Çeçen, O. Aktas, Aerobic co-treatment of landfill leachate with domestic wastewater, Environmental Engineering Science 21 (2004) 303–312.
- [16] J.M. Lema, R. Mendez, R. Blazquez, Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review, Water Air Soil Pollution 40 (1988) 223–250.
- [17] D.R. Reinhart, A.B. Al-Yousfi, The impact of leachate recirculation on municipal solid waste landfill operating characteristics, Waste Management and Research 14 (1996) 337–346.
- [18] S. Ledakowicz, K. Kaczorek, Laboratory simulation of anaerobic digestion of municipal solidwaste, Journal of Environmental Science and Health A39 (2004) 859–871.
- [19] J. Berrueta, L. Castrillon, Anaerobic treatment of leachates in UASB reactors, Journal of Chemical Technology. Biotechnology 54 (1992) 33–37.

- [20] K. Linde, A.-S. Jonsson, R. Wimmerstedt, Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis, *Desalination* 101 (1995) 21–30.
- [21] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C.T. Guan, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes –a review, *Global Nest Int. J.* 6 (2004) 226-234.
- [22] N.J. Karrer, G. Ryhiner, E. Heinzle, Applicability test for combined biological–chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds, *Water Research* 31 (1997) 1013–1020.
- [23] C.B. Chidambara Raj, H.L. Quen, Advanced oxidation processes for treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique, *Chemical Engineering Science* 60(2005) 5305-5311.
- [24] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84.
- [25] Y. Alegria, F. Liendo, O. Nuñez, On the Fenton degradation mechanism: The role of oxalic acid, *Arkivoc* 10 (2003) 538–49.
- [26] D. Hermosilla, M. Cortijo, C. P. Huang, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 3473-3481.
- [27] S. Kim, S. Geissen, A. Vogelpohl, Landfill leachate treatment by photoassisted Fenton reaction, *Water Science Technology* 35 (1997) 239-248.
- [28] J.J. Pignatello, E Oliveros, A. Mackay, *Crit. Ver. Environ.Sci. Technol.* 26 (1992) 313.
- [29] J. B. Galvéz, S. M. Rodriguez, *Solar Detoxification*, S.a.C.O. United Nations Educational, 2003.

[30] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 37 (2002) 1- 15.

[31] <http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp>

[32] A. Rabl, *Active Solar Collectors and their Application*, Oxford University Press (1995).

[33] S. Malato Rodriguez, J. Blanco Gálvez, M.I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, D. Alarcon Padilla, M. Collares Pereira, J. Farinha Mendes, J. Correia de Oliveira, Engineering of solar photocatalytic collectors, *Solar Energy* 77 (2004) 513-524.

[34] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Solar Energy* 75 (2003) 329–336.

[35] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernández-Alba, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Applied. Catalysis. B: Environmental* 42 (2003) 349–357.

[36] P. Mazellier, J. Jirkovsky, M. Bolte, Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution, *Journal of Pesticide Science* 49 (1997) 259–267.

[37] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* 54 (1999) 309–319.

[38] S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today* 76 (2002) 209–220.

- [39] R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadato, *Talanta* 66 (2005) 86–91.
- [40] O. Folin, V. Ciocalteu, On tyrosine and tryptophane determinations in proteins, *Journal of Biology and Chemistry* 73 (1927) 627–650.
- [41] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.), American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1998).
- [42] United States Environmental Protection Agency, Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7101), Fates, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.3200 Zahn-Wellens/EMPA Test, EPA 712-C-96-084, 1996.
- [43] I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, L. Peres-Estrada, W. Gernjak, C. Pulgarín, P. C. Passarinho, S. Malato, Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pré-treatment option for biotreatment, *Research on Chemical Intermediates* 33 (2007) 407-420.
- [44] O. Primo, M. J. Rivero, I. Ortiz, Photo-Fenton as na efficient alternative to treatment of landfill leachates, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 834-842.
- [45] Y. Ma, Y. Peng, S. Wang, Z. Yuan, X. Wang, Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant, *Water Reasearch* 43 (2009) 563-572.

Anexos

Tabela A1 – Resultados do ensaio com o processo Fenton.

Amostra	Dia	Hora	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm	Ferro (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM/L)	COD (mg/L)	CI (g/L)	CT (mg/L)	Polifenóis (mg/L)
1	13/04/09	10:07	8,76	11,9	0,916	9,9	-	0,0	1217,0	1830,0	3047,0	93,3
2		12:58	2,80	19,2	0,600	6,9	-	0,0	757,5	11,5	769,0	54,3
3	14/04/09	11:10	2,88	18,2	0,582	17,1	-	0,0	732,3	10,2	742,5	48,5
4	15/04/09	16:10	2,79	19,1	0,540	20,5	264,5	6,9	722,8	18,2	741,0	-
5	16/04/09	14:20	2,84	24,5	0,527	21,1	416,3	10,2	694,8	11,2	706,0	-
6	17/04/09	11:00	2,82	20,9	0,511	21,6	352,6	12,0	700,0	19,0	719,0	-
7	20/04/09	10:00	2,78	20,3	0,447	25,8	430,9	25,4	751,5	18,9	770,5	-
8	21/04/09	17:10	2,82	32,9	0,415	30,7	62,4	36,3	698,8	13,3	711,8	-
9	22/04/09	16:10	2,97	30,1	0,398	31,7	426,1	42,3	685,0	19,0	704,0	-
10	23/04/09	16:35	2,88	34,5	0,387	34,3	270,6	46,9	611,0	29,1	640,3	-
11	24/04/09	18:20	3,05	23,1	0,392	32,9	342,8	51,7	638,3	23,1	661,5	-
12	25/04/09	18:20	3,04	20,3	0,386	34,6	428,5	53,8	627,5	12,0	639,6	-

Tabela A2 – Resultados do 1º Ensaio com o processo foto-Fenton.

Amostra	Dia	Hora	Q _{UV} (kJ/L)	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm	Ferro (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM/L)	COD (mg/L)	CI (mg/L)	CT (mg/L)	Polifenóis (mg/L)
1	21/04/09	12:20	-	8,07	25,7	1,013	9,5	-	-	1044,5	355,2	1400,0	108,5
2		16:25	-	2,77	38,6	0,482	18,9	-	-	788,0	19,8	808,0	50,6
3	22/04/09	09:15	0,0	2,72	21,2	0,670	28,6	-	0,0	747,0	16,5	763,5	53,8
4		11:00	7,8	2,73	27,4	0,597	27,8	268,1	7,6	699,8	9,0	708,8	-
5		13:25	28,2	2,85	42,7	0,190	41,8	2,1	23,4	699,5	10,0	709,8	-
6		16:40	53,9	2,76	37,5	0,247	26,9	319,5	76,6	551,5	11,2	562,8	-
7	23/04/09	09:45	64,2	2,73	21,8	0,202	30,9	2,5	103,9	495,1	8,3	503,5	-
8		12:05	77,6	2,85	37,0	0,166	31,6	5,4	120,0	463,0	3,6	466,7	-
9		13:40	91,1	2,97	38,3	0,138	25,0	257,1	154,3	379,5	10,2	389,7	-
10		15:27	107,0	3,00	38,8	0,130	23,3	191,0	205,4	329,2	10,1	339,3	-
11		17:40	119,7	3,02	35,0	0,107	20,7	969,7	226,9	278,3	7,2	285,5	-
12	24/04/09	09:20	124,4	3,02	19,3	0,101	23,1	298,7	246,7	243,0	9,4	252,4	-
13		12:54	135,1	3,13	21,4	0,101	14,1	663,6	266,0	229,5	4,3	233,8	-
14		15:00	146,1	3,13	27,7	0,093	19,3	650,1	280,3	204,5	4,1	208,6	-
15		17:30	160,9	3,24	25,1	0,083	20,9	464,0	295,1	198,1	3,7	201,9	-
16	25/04/09	09:25	167,5	3,33	15,6	0,077	18,7	312,2	308,8	181,2	3,4	184,6	-
17		12:05	181,4	3,37	25,5	0,075	17,5	419,9	324,6	170,4	4,6	175,0	-
18		17:00	214,5	3,54	25,6	0,064	13,0	439,5	361,6	149,1	1,8	150,9	-
19		19:30	217,5	3,59	20,3	0,062	13,5	282,8	366,2	142,1	1,2	143,4	-

Tabela A3 – Resultados do 2º Ensaio com o processo foto-Fenton.

Amostra	Dia	Hora	pH	Temperatura (°C)	Absorvância a 254 nm	Ferro (mg/L)	H ₂ O ₂ consumido (mM/L)	COD (mg/L)	CI (mg/L)	CT (mg/L)	Polifenóis (mg/L)	CQO (mg O ₂ /L)	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	EMO
1	4/05/09	10:35	8,34	26,3	0,998	7,8	-	931,3	383,5	1314,8	104,3	3420	246	-1,5
2		11:20	2,78	33,8	0,576	8,3	-	632,3	13,4	645,8	45,0	2580	396	-2,1
3		12:00	2,72	38,3	0,601	20,1	0,0	640,8	12,3	653,3	45,4	1792	296	-0,2
4	05/05/09	12:00	2,07	32,1	0,615	28,7	7,1	662,6	6,4	669,1	62,4	1940	146	-0,4
5		16:00	2,71	42,5	0,398	30,7	22,3	668,7	6,9	675,7	66,2	1696	96	0,2
6	06/05/09	12:00	2,69	32,6	0,252	34,0	47,3	573,5	5,3	578,9	52,6	1572	96	-0,1
7		15:30	2,81	42,0	0,185	17,3	72,4	498,9	3,8	502,8	62,4	1374	56	-0,1
8	07/05/09	10:40	2,73	19,6	0,130	37,4	98,9	408,2	4,9	413,2	30,5	1012	56	0,3
9		15:00	2,93	30,4	0,110	23,6	122,4	332,8	2,0	334,8	36,3	806	56	0,4
10	08/05/09	10:30	2,96	24,0	0,084	18,1	151,9	261,0	3,6	264,6	21,7	718	46	-0,1
11	09/06/09	10:40	3,21	22,0	0,061	19,0	190,1	198,3	2,1	200,4	20,3	539	56	-0,1
12	23/04/09	15:27	3,77	-	0,039	11,6	274,8	126,9	0,9	127,8	12,1	374	96	-0,4

Tabela A4 – Resultado do teste de respirometria com lamas activadas.

	Taxa de consumo de oxigénio		
	mg O ₂ consumido/ L·h ⁻¹	mg O ₂ consumido/ mg C·h ⁻¹	mol O ₂ consumido/ mol C·h ⁻¹
Inoculo	5,77	-	-
Amostra 1	14,59	0,016	5,87
Amostra 2	12,35	0,020	7,32
Amostra 3	10,26	0,016	6,00
Amostra 4	11,06	0,017	6,26
Amostra 5	10,53	0,016	5,91
Amostra 6	9,22	0,016	6,03
Amostra 7	8,26	0,017	6,21
Amostra 8	5,15	0,017	6,22
Amostra 9	5,88	0,018	6,63
Amostra 10	4,81	0,018	6,91
Amostra 11	4,43	0,022	8,39
Amostra 12	4,25	0,033	12,56

Tabela A5 – Massa de inoculo utilizada no teste de Zahn-Wellens de acordo com a diluição e o COD.

Amostra	COD (mg/L)	Diluição	Massa de inoculo (g)
1	931,3	2,0	3,73
2	632,3	2,0	2,53
3	640,8	1,0	4,91
4	662,6	1,0	5,30
5	668,7	1,5	3,57
6	573,5	1,0	4,59
7	498,9	1,0	3,99
8	408,2	1,5	2,18
9	332,8	1,0	2,66
10	261,0	1,0	2,09
11	198,3	1,0	1,59
12	126,9	1,0	1,01
Referência	947,4	1,0	7,58
Branco	-	1,0	3,18

Tabela A6 – Resultados do teste de Zahn-Wellens.

Amostra	3 Horas		Dia 4		Dia 8		Dia 11		Dia 16		Dia 22		Dia 28	
	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)	COD (mg/L)	Degradação (%)
1	456,2	0,0	413,7	9,3	416,2	8,8	403,0	11,7	359,6	21,3	347,2	24,3	330,6	27,9
2	387,9	0,0	363,7	6,2	371,4	4,2	364,4	6,0	352,8	9,1	338,4	13,1	323,5	16,9
3	523,8	0,0	508,0	3,0	512,5	2,1	514,0	1,8	487,7	6,9	441,9	15,9	425,7	18,9
4	672,8	0,0	604,9	10,1	628,5	6,6	597,5	11,2	572,3	15,0	565,2	16,2	554,7	17,7
5	399,1	0,0	323,1	19,2	310,3	22,4	323,4	19,1	316,4	20,9	296,4	26,2	292,5	27,1
6	580,4	0,0	443,2	23,8	420,3	27,7	390,7	32,9	334,9	42,6	312,2	46,7	302,5	48,3
7	454,3	0,0	331,6	27,2	304,3	33,3	300,2	34,2	245,4	46,4	214,3	53,5	207,4	55,0
8	232,2	0,0	154,5	34,1	137,0	41,7	130,1	44,8	103,5	56,5	93,6	61,2	94,3	60,7
9	320,5	0,0	247,7	23,0	188,4	41,7	174,3	46,2	142,9	56,1	123,7	62,5	106,7	67,8
10	254,0	0,0	190,3	25,5	131,9	48,9	126,5	51,0	108,6	58,2	89,2	66,4	78,8	70,4
11	197,5	0,0	163,7	17,4	105,8	47,4	86,4	57,5	75,7	63,0	66,2	68,5	59,8	71,6
12	120,3	0,0	92,5	23,9	68,2	44,7	75,4	38,6	52,6	58,3	39,3	70,7	34,7	74,3
Referência	921,5	0,0	617,0	33,2	62,1	93,7	69,5	92,9	18,5	98,5	13,8	99,1	14,0	99,0
Branco	5,0	-	4,6	-	4,5	-	4,6	-	4,5	-	5,5	-	5,1	-

Tabela A7 – Concentração de nitritos, nitratos, azoto amoniacal e azoto total.

Amostra	Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)	Nitritos (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)	Nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	Azoto amoniacal (mg NH ₄ ⁺ /L)	Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	Azoto total (mg N/L)	NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺ (mg N/L)
1	977,6	297,5	70,6	15,9	240	187	1450	500,1
2	102,8	31,3	1611,3	363,9	225	175	1050	570,1
3	344,2	104,8	1137,7	256,9	125	97	1000	458,9
4	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3103,5	700,8	350	272	1275	973,0
5	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3062,9	691,6	200	156	1275	847,2
6	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3409,6	769,9	275	214	1325	983,8
7	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3361,0	758,9	198	154	1475	912,9
8	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3215,1	726,0	275	214	1400	939,9
9	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3489,8	788,0	275	214	1300	1001,9
10	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3529,4	797,0	200	156	1450	952,5
11	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3484,4	786,8	325	253	1325	1039,6
12	Inferior a 1	Inferior a 0,3	3459,2	781,1	375	292	1450	1072,8

Tabela A8 – Concentração de cloretos, sulfatos, fósforo e sulfatos.

Amostra	Cloretos (mg Cl/L)	Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	Fósforo (mg P/L)	Fosfatos (mg PO ₄ ²⁻ /L)
1	3063,0	643,7	27,6	5,7
2	2704,9	4562,8	19,5	3,4
3	1693,5	3903,7	9,7	2,8
4	2864,2	4158,1	6,8	2,2
5	2757,8	3959,9	5,2	2,1
6	3027,3	4387,4	3,3	2,1
7	2930,4	4397,6	1,1	1,6
8	2838,0	4505,4	1,2	1,1
9	3102,9	4605,9	1,3	1,0
10	3106,3	4571,8	1,3	0,8
11	3072,2	4516,7	1,8	0,7
12	3054,3	4538,3	1,2	0,5