



Joana Filipa Castanheira Garcia

# Tratamento Integrado de Lixiviados de Aterro

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Rui Martins e Engenheiro Sérgio Silva e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

17 de Julho de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Joana Filipa Castanheira Garcia

# Tratamento Integrado de Lixiviados de Aterro

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Rui Martins e Engenheiro Sérgio Silva e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Orientadores:**

Prof. Dr. Rui Martins  
Eng. Sérgio Silva

**Co-Orientador:**

Eng. Nuno Amaral Silva

**Instituição:**

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra

Coimbra

2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



## **Agradecimentos**

Depois de um longo percurso as palavras são poucas para agradecer a todas as pessoas que se cruzaram comigo nesta caminhada.

Começo por agradecer ao Engenheiro Nuno Silva, meu co-orientador, por se ter tornado um amigo, pela sua dedicação a esta tese incentivando-me a nunca desistir. Pela sua tamanha generosidade, ensinamentos e motivação. Sei que o seu tempo muitas vezes não sobrava para muito, mas mesmo assim estava sempre disposto a esclarecer aquelas dúvidas que iam surgindo e nunca se negava a ajudar. Foi sem dúvida uma pessoa essencial que não vou esquecer e que não poderia estar mais grata.

À Engenheira Anabela Nogueira por me apoiar sempre quando precisei, e por me orientar no caminho certo quando surgiam pequenas dúvidas. Por toda a amizade, boa disposição e todas as risadas que demos que não tenho a menor dúvida que serviram para que me adaptasse mais facilmente a um local que para mim era novo.

Ao meu colega João Almeida por toda a ajuda em laboratório, nomeadamente o seu trabalho ao microscópio na análise microbiológica para que eu pudesse incluir na dissertação. Por me levar nas suas visitas às ETAR's, mostrando um pouco do seu trabalho na empresa, pelo seu companheirismo e amizade.

Ao Engenheiro Sérgio Silva por ter permitido que tudo isto tivesse acontecido, ao ceder-me as instalações e equipamentos da sua empresa. Pelo seu apoio e preocupação ao longo do estágio criando um ambiente agradável de trabalhar.

Agradeço também ao Engenheiro Paulo Nunes por me dar a possibilidade de fazer estágio na sua empresa e pela sua sempre boa disposição.

Ao Professor Rui Martins, meu orientador, pelo apoio e preocupação e que apesar de estar longe sabia que podia contar sempre com ele.

À Engenheira Mariana da Recivalongo por dispor do seu tempo para me receber nas suas instalações e pela sua ajuda na recolha do lixo.

A todos os meus familiares e amigos pela paciência, carinho e apoio, dando-me motivos para continuar de cabeça erguida.

Finalmente, um grande obrigada a Coimbra por me ter recebido tão bem e dado a conhecer as pessoas que fazem de mim o que sou hoje.

A todos, um grande obrigada!

## Resumo

O objetivo da presente tese foi o estudo de diferentes esquemas de integração de tratamentos para a remediação de lixiviados de aterro. As tecnologias selecionadas foram a coagulação-floculação, oxidação pelo processo de Fenton e tratamento biológico aeróbio. Este estudo é importante uma vez que a legislação relativa à descarga de águas residuais é cada vez mais rigorosa. De facto, os problemas ambientais decorrentes da descarga não controlada destas águas têm levado à necessidade de adotar medidas eficientes e económicas capazes de minimizar o impacto dos efluentes nos ecossistemas.

A escolha do tipo de tratamento (ou integração de processos) mais adequado depende das características do efluente a tratar, dos requisitos finais pretendidos, do custo e disponibilidade de equipamentos e espaço. A Adventech é uma empresa que surge neste sentido, desenvolvendo tecnologias de tratamento de águas residuais de acordo com o efluente produzido, otimizando processos para o seu tratamento.

Nesta dissertação, com o objectivo de obter a melhor sequência de tratamentos para os lixiviados de aterro, foram montados três reatores SBR (sequencing batch reactors) à escala piloto. Dois destes reatores foram alimentados com lixiviado pré-tratado (utilizando os métodos coagulação-floculação e oxidação de Fenton) e um sem pré-tratamento. Posteriormente ao tratamento biológico foi feito ainda um pós-tratamento recorrendo a coagulação-floculação para assim perceber qual o processo integrado mais eficiente de acordo com as eficiências de remoção dos parâmetros exigidos pela legislação em vigor.

Os parâmetros analisados foram pH, oxigénio dissolvido ( $O_2$ ), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio ( $CBO_5$ ), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), turbidez, azoto e fósforo. De modo a perceber a adaptação e evolução dos microorganismos à carga orgânica introduzida diariamente aos reatores, foi feita também a análise microbiológica.

Este estudo permitiu concluir que o processo mais eficiente para o tratamento deste tipo de lixiviado de aterro é o biológico sem pré e pós tratamento com eficiências de remoção de CQO de 73%, azoto de 84% e fósforo de 84%.

## **Abstract**

The objective of the present thesis was the study of different schemes of treatments integration for the remediation of landfill leachate. The selected technologies were coagulation-flocculation, oxidation by the Fenton process and aerobic biological treatment. This study is important since the legislation on the discharge of wastewater is increasingly stringent. In fact, the environmental problems resulting from the uncontrolled discharge of these waters have led to the need to adopt efficient and economic measures capable of minimizing the impact of effluents on ecosystems.

The choice of the most appropriate type of treatment (or process integration) depends on the characteristics of the effluent to be treated, the final requirements, the cost and availability of equipment and space. Adventech is a company that appears in this sense, developing wastewater treatment technologies according to the effluent produced, optimizing processes for its treatment.

In this dissertation, in order to obtain the best sequence of treatments for landfill leachates, three pilot scale SBR reactors were set up. Two of these reactors were fed with pretreated leachate (using coagulation-flocculation and Fenton oxidation methods) and one without pretreatment. Subsequent to the biological treatment, a post-treatment was carried out using coagulation-flocculation and thus to understand which process was more efficient according to the efficiency of removing the parameters required by the legislation in force.

The parameters analyzed were pH, dissolved oxygen ( $O_2$ ), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand ( $BOD_5$ ), total suspended solids (TSS), total dissolved solids (TDS), turbidity, nitrogen and phosphorus. In order to understand the adaptation and evolution of the microorganisms to the organic load introduced daily to the reactors, the microbiological analysis was also done.

This study allowed concluding that the most efficient process for the treatment of this type of landfill leachate is biological with COD removal efficiencies of 73%, nitrogen of 84% and phosphorous of 84%.



## Índice

I. Introdução .....	1
I.1 Poluição Ambiental .....	1
I.1.1 Processos de Tratamento de Águas Residuais .....	2
I.1.2 Lixiviados de Aterro .....	3
I.1.2.1 Tipos de Tratamento de Lixiviado de Aterro .....	4
I.2 Enquadramento do Estágio Realizado .....	7
I.2.1 Objetivo do Estágio .....	8
I.3 Estrutura da Presente Tese .....	8
II. Estado de Arte .....	11
II.1 Coagulação-Floculação .....	11
II.2 Tratamento Biológico .....	12
II.2.1 Tecnologias de Tratamento Biológico .....	13
II.3 Processo de Oxidação de Fenton .....	17
III. Procedimentos Experimentais e Métodos Analíticos .....	21
III.1 Procedimento Experimental .....	21
III.1.1 Processo de Coagulação-Floculação .....	21
III.1.2 Processo de Oxidação de Fenton .....	21
III.1.3 Processo Biológico .....	22
III.2 Métodos Químicos .....	23
III.2.1 pH .....	23
III.2.2 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) .....	23
III.2.3 Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV) .....	24
III.2.4 Oxigénio Dissolvido .....	24
III.2.5 Azoto Total .....	24
III.2.6 Fósforo Total .....	25
III.2.7 Carência Química de Oxigénio, CQO .....	25
III.2.8 Turbidez .....	26
III.3 Métodos Biológicos .....	27
III.3.1 Carência Bioquímica de Oxigénio, CBO <sub>5</sub> .....	27
III.3.2 Biodegradabilidade do Efluente .....	28
IV. Resultados e Discussão .....	29
IV.1 Caracterização do Efluente Bruto .....	29
IV.2 Processos de Pré-tratamento .....	30
IV.2.1 Otimização do Processo de Coagulação-Floculação .....	31
IV.2.1.1 Efeito do pH na Coagulação .....	31
IV.2.1.2 Efeito da Concentração de Coagulante .....	33

IV.2.1.3 Efeito da Concentração de Floculante .....	35
IV.2.2 Otimização do Processo de Oxidação de Fenton.....	36
IV.2.2.1 Efeito do pH .....	37
IV.2.2.2 Efeito da Razão $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ .....	38
IV.3 Estudo do Processo de Lamas Ativadas .....	40
IV.3.1 Processo Integrado Biológico.....	40
IV.3.1.1 Tempo de retenção hidráulico de 100 dias .....	41
IV.3.1.2 Tempo de retenção hidráulico de 40 dias .....	43
IV.3.1.3 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias .....	46
IV.3.2 Análise do Efeito do Pré-tratamento .....	49
IV.3.2.1 Coagulação-floculação .....	49
IV.3.2.1.1 Tempo de retenção hidráulico de 100 dias .....	49
IV.3.2.1.2 Tempo de retenção hidráulico de 40 dias.....	52
IV.3.2.1.3 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias.....	55
IV.3.2.2 Oxidação de Fenton .....	57
IV.3.2.2.1 Tempo de retenção hidráulico de 40 dias.....	57
IV.3.2.2.2 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias.....	60
IV.3.3 Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.....	62
IV.4 Processos de pós-tratamento .....	63
IV.4.1 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 40 dias .....	63
IV.4.1.1 Efeito da concentração de coagulante .....	63
IV.4.1.2 Efeito da concentração de floculante .....	64
IV.4.2 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 100 dias.....	65
IV.4.3 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 20 dias. ....	66
IV.4.4 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 40 dias .....	66
IV.4.4.1 Efeito da concentração de coagulante .....	67
IV.4.4.2 Efeito da concentração de floculante .....	67
IV.4.5 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 100 dias. ....	68
IV.4.6 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita anteriormente, aplicado ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 20 dias. ....	69
IV.4.7 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio com pré-tratamento de Fenton para tempo de retenção hidráulico de 20 dias.....	70

IV.4.7.1 Efeito da concentração de coagulante .....	70
IV.4.7.2 Efeito da concentração de floculante .....	71
IV.4.8 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita aplicada ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de Fenton para tempo de retenção hidráulico de 40 dias .....	72
V. Análise Económica .....	73
VI. Flowsheet da ETAR.....	75
VII. Conclusões e Considerações Finais .....	77
VIII. Bibliografia .....	79
ANEXOS .....	85
ANEXO I - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias sem pré-tratamento .....	86
ANEXO II - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias com pré-tratamento coagulação-floculação .....	88
ANEXO III - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias com pré-tratamento Fenton.....	90
ANEXO IV – Análise Microbiológica.....	93



## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Eficiência do processo de coagulação-floculação no tratamento de lixiviados de aterro (valores da literatura). -----	12
Tabela 2 - Eficiência do processo "sequencing batch reactor" no tratamento de lixiviados de aterro (valores da literatura). -----	17
Tabela 3 - Resumo de alguns trabalhos encontrados na literatura sobre a aplicação do processo de Fenton para o tratamento de lixiviados de aterro. -----	19
Tabela 4 - Plano de experiências para os processos coagulação-floculação, oxidação de Fenton e biológico. ----	23
Tabela 5 - Valor médio das propriedades físico-químicas do lixiviado em estudo. -----	29
Tabela 6 - Valor médio das propriedades físico-químicas do efluente com pré-tratamento coagulação-floculação alimentado ao reator biológico. -----	49
Tabela 7 - Eficiência de remoção de CQO, azoto e fósforo para cada tempo de retenção hidráulico em estudo e diferentes tipos de tratamento. -----	62
Tabela 8 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	65
Tabela 9 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	65
Tabela 10 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	66
Tabela 11 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	68
Tabela 12 - Resultados de CQO, turbidez, SST, SDT, azoto e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	69
Tabela 13 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	69
Tabela 14 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	71
Tabela 15 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl <sub>3</sub> +FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	72
Tabela 16 - Características finais do efluente tratado por diversos tratamentos para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias (B-Biológico, F-Fenton, C-Coagulação). -----	73
Tabela 17 - Custos de operação. -----	74



## Índice de Figuras

Figura 1 - Diferentes esquemas de integração de tratamentos realizados no presente estudo.-----	30
Figura 2 - Efeito do pH na remoção de (a) SST e turbidez para o coagulante PAX. (b) SST e turbidez para o coagulante FeCl <sub>3</sub> . (c) CQO para os coagulantes PAX e FeCl <sub>3</sub> . -----	31
Figura 3 - Efeito de diferentes concentrações a pH 6 de coagulante (a) PAX na remoção de SST e turbidez. (b) FeCl <sub>3</sub> na remoção de SST e turbidez. (c) PAX e FeCl <sub>3</sub> na remoção de CQO. -----	33
Figura 4 - Efeito de diferentes concentrações de floculantes na remoção de SST e turbidez (a) PAX18+AS01. (b) PAX18+FC58. (c) FeCl <sub>3</sub> +AS01. (d) FeCl <sub>3</sub> +FC58. (e) e na remoção de CQO. -----	35
Figura 5 - Valores de CQO e biodegradabilidade para diferentes valores de pH. -----	38
Figura 6 - Efeito de diferentes rácios [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] a pH 3 e respetivos valores de CQO e biodegradabilidade. -----	39
Figura 7 - Valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo de reação. -----	40
Figura 8 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	41
Figura 9 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	42
Figura 10 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L <sup>-1</sup> ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	42
Figura 11 - Valores de pH e O <sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	43
Figura 12 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	44
Figura 13 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	44
Figura 14 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L <sup>-1</sup> ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	45
Figura 15 - Valores de pH e O <sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	46
Figura 16 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	46
Figura 17 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	47
Figura 18 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L <sup>-1</sup> ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	48
Figura 19 - Valores de pH e O <sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	48
Figura 20 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	50
Figura 21 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	50
Figura 22 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L <sup>-1</sup> ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	51
Figura 23 - Valores de pH e O <sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias. -----	52
Figura 24 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	52

Figura 25 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	53
Figura 26 - Valores de biodegradabilidade e CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.-----	54
Figura 27 - Valores de pH e $\text{O}_2$ ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	54
Figura 28 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.-----	55
Figura 29 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	56
Figura 30 - Valores de biodegradabilidade e CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.-----	56
Figura 31 - Valores de pH e $\text{O}_2$ ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	57
Figura 32 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.-----	58
Figura 33 - Eficiências de remoção de SST e SDT ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	58
Figura 34 - Valores de biodegradabilidade e CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.-----	59
Figura 35 - Valores de pH e $\text{O}_2$ ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias. -----	59
Figura 36 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.-----	60
Figura 37 - Eficiências de remoção de sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.-----	60
Figura 38 - Valores de biodegradabilidade e CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.-----	61
Figura 39 - Valores de pH e $\text{O}_2$ ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias. -----	61
Figura 40 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ na remoção de CQO e turbidez. -----	63
Figura 41 - Efeito da concentração dos floculantes (a) $\text{FeCl}_3$ +AS01 na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ +FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.-----	64
Figura 42 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ na remoção de CQO e turbidez. -----	67
Figura 43 - Efeito da concentração de floculante (a) $\text{FeCl}_3$ +AS01na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ +FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.-----	68
Figura 44 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ na remoção de CQO e turbidez. -----	70
Figura 45 - Efeito da concentração de floculante (a) $\text{FeCl}_3$ +AS01 na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) $\text{FeCl}_3$ +FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.-----	71
Figura 46 - Flowsheet da estação de tratamento de águas residuais aplicando o processo de tratamento biológico "sequencing batch reactor" -----	75

# I. Introdução

A água existente nos recursos hídricos pode conter diversos contaminantes introduzidos por fenómenos naturais ou pela atividade humana, tais como: sólidos suspensos (argila, areia, etc.), sais minerais dissolvidos (carbonatos, nitratos, sulfatos, cloretos, etc.), matéria orgânica de origem natural (organismos vivos, patogénicos ou não patogénicos, resíduos de origem animal ou vegetal), gases dissolvidos (dióxido de carbono, amoníaco, etc.), materiais emulsionados (suspensões coloidais, óleos, hidrocarbonetos), metais pesados e elementos tóxicos inorgânicos <sup>[1]</sup>.

A contaminação orgânica deve-se muitas vezes à descarga indevida de águas residuais para os cursos hídricos. Esses poluentes, ao decomporem-se no meio ambiente, vão consumir o oxigénio dissolvido existente nos meios aquáticos. Por outro lado, podem ter efeitos tóxicos sobre os ecossistemas. Deste modo, há cada vez mais uma preocupação relativa à descarga direta dos efluentes para o ambiente devido aos danos graves e irreparáveis que podem causar. Posto isto, e uma vez que as leis que tratam deste assunto estão cada vez mais rígidas, acompanhando a tendência mundial da preocupação com a sustentabilidade, é exigido às empresas um tratamento adequado para cada tipo de água residual.

O tratamento da água por processos eficientes e económicos tornou-se assim indispensável, podendo recorrer-se a processos físico-químicos (em geral, com maiores custos de reagentes) ou processos biológicos (por vezes, com maiores custos de energia, ou com maiores investimentos de instalação), de acordo com as características das águas, os seus fins de utilização, ou até mesmo com os requisitos de uma dada região ou de um dado setor industrial <sup>[2]</sup>.

## I.1 Poluição Ambiental

A população mundial tem vindo a aumentar e conseqüentemente aumenta também a pressão causada sobre os recursos hídricos do planeta. Também o aumento da industrialização tem levado a um aumento da poluição. De facto, as necessidades da população são cada vez mais exigentes, o que tem levado a um aumento da complexidade dos processos industriais desenvolvidos que geram efluentes cada vez mais ricos em poluentes orgânicos recalcitrantes e tóxicos <sup>[3]</sup>.

Muitas indústrias ainda não têm um bom sistema de gestão de resíduos e acabam por drenar os resíduos para os cursos de água naturais <sup>[4]</sup>. Estes efluentes têm uma grande

quantidade de sólidos em suspensão, sólidos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, carência bioquímica de oxigênio (CBO), alcalinidade ou acidez <sup>[5]</sup> que afetam negativamente os seres aquáticos e toda a cadeia trófica.

A organização mundial de saúde apurou que em 2013 cerca de 780 milhões de pessoas, ou seja, 11% da população mundial, não tinha acesso a água potável, enquanto 2,5 bilhões, 40% da população mundial, não tinha saneamento adequado. A organização mundial de saúde estima também que as doenças relacionadas com a água podem matar até 135 milhões de pessoas até 2020. Os governos nacionais controlam a poluição das águas através do estabelecimento de regulamentos rigorosos para a descarga de águas residuais. As normas de qualidade da água do efluente, ou a regulação da carga de descarga total, são aplicadas às estações de tratamento <sup>[6]</sup>. Neste sentido, de forma a cumprir a legislação e diminuir o impacto ambiental, há a necessidade de desenvolver metodologias de tratamento de efluentes com uma eficiência adequada e ao menor custo.

#### 1.1.1 Processos de Tratamento de Águas Residuais

A caracterização completa de águas residuais do ponto de vista de tratamento é composta pela sua caracterização física, química e biológica. Deste modo, parâmetros físicos como a temperatura, cor, turbidez, sabor, odores e sólidos totais são considerados. Ao nível da caracterização química são determinados usualmente parâmetros como pH, alcalinidade, condutividade, dureza, oxigênio dissolvido, CBO e CQO. No que diz respeito à caracterização biológica deve ser tida em conta a determinação dos coliformes, *streptococcus* fecais e dos colisterídeos (a determinação dos coliformes totais e fecais é um indicador de contaminação fecal) <sup>[7]</sup>.

Embora nos últimos anos se tenha verificado um aumento no interesse pelos tratamentos químicos de águas residuais, a depuração de efluentes é, normalmente, restrita às operações físicas e aos processos biológicos.

De um modo geral, o tratamento de um efluente passa por quatro passos (que podem ser aplicados ou não consoante o tipo de efluente e o seu destino final). Num passo preliminar ocorre a remoção de sólidos grosseiros através de gradagem, por exemplo e equalização do caudal. Segue-se o tratamento primário que é também constituído somente por processos físico-químicos. Nesta etapa procede-se ao pré-arejamento, neutralização do pH do efluente a partir de um tanque de equalização e, por fim procede-se à separação de partículas através de

processos de coagulação seguido de floculação e/ou sedimentação. As lamas resultantes deste tratamento, lamas primárias, são geralmente sujeitas a um processo de digestão anaeróbia, e/ou depósito em aterro <sup>[8]</sup>. O tratamento secundário é, geralmente, constituído por processos biológicos seguidos de processos físico-químicos. No processo biológico podem ser utilizados dois tipos diferentes de tratamento: o tratamento aeróbio, onde se utiliza mais comumente um tanque de lamas ativadas, lagoas arejadas, leitos percoladores ou biodiscos, ou pode ser utilizado tratamento anaeróbio onde se podem utilizar lagoas ou digestores anaeróbios. O processo físico-químico é constituído por um ou mais sedimentadores secundários. Nesta etapa é feita a sedimentação das lamas biológicas, sendo possível obter o líquido clarificado. As lamas resultantes deste tratamento, lamas secundárias, são sujeitas a processos de desidratação como filtração ou centrifugação, como um processo de digestão anaeróbia <sup>[8]</sup>. O tratamento terciário é composto por processos físico-químicos onde se procede à remoção de microorganismos patogénicos através da utilização de lagoas de maturação e nitrificação e/ou pela utilização de leitos de areia. Para finalizar, a água resultante poderá ser sujeita a desinfecção através de tratamento com cloro, ozono, UV ou combinados entre si <sup>[9]</sup> ou por adsorção através da utilização de carvão ativado.

Os tratamentos de efluentes mais usuais envolvem então passos de oxidação biológica. No entanto, estes processos são limitados a efluentes com frações biodegradáveis elevadas e diminuta toxicidade. Neste sentido, geralmente não são efetivos quando aplicados a efluentes que envolvem contaminantes bio-refratários e tóxicos. Para atenuar estas situações surgem os processos avançados de oxidação (PAO's ou AOP's), tratamentos alternativos aos processos convencionais de tratamento de efluentes que têm vindo a receber algum destaque. Estes, degradam quase todos os poluentes orgânicos através do radical hidroxilo (HO<sup>·</sup>), segunda espécie mais oxidante a seguir ao flúor. Os principais AOP's são o processo de oxidação de Fenton, ozonólise, sistemas fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos <sup>[10] [11]</sup>.

### 1.1.2 Lixiviados de Aterro

Lixiviado é o líquido resultante da decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos e da água que percola através desses resíduos arrastando contaminantes. Este líquido tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada carência química e bioquímica de oxigénio. O lixiviado, face às suas características tem que ser convenientemente contido, recolhido, tratado e monitorizado, sendo que o seu tratamento é

realizado antes da sua descarga no meio natural de maneira a se atingirem os parâmetros impostos na legislação em vigor relativa à qualidade da água <sup>[12]</sup>. A contenção do lixiviado faz-se através da impermeabilização do fundo e da lateral da célula, a drenagem dos lixiviados produzidos é efetuada através de redes de drenos que os conduzem por gravidade para um poço de bombagem, a partir do qual são enviados para a estação de tratamento de lixiviados. A monitorização realiza-se por intermédio de análises periódicas aos lixiviados, às águas subterrâneas e às águas superficiais.

A massa de resíduo, no interior do aterro, sofre a degradação em três estágios importantes: decomposição aeróbia, decomposição anaeróbia acetogénica e decomposição anaeróbia metanogénica. Durante o primeiro estágio predomina a decomposição aeróbia. É uma fase muito curta, devido aos limites da quantidade de oxigénio presente no meio. Durante essa fase, a temperatura do aterro eleva-se acima da temperatura ambiente e são esperadas altas concentrações de sais dissolvidos, entre outros, bem como muita formação de dióxido de carbono e hidrogénio <sup>[13]</sup>.

O segundo estágio é a degradação anaeróbia acetogénica. As bactérias facultativas anaeróbias convertem o material orgânico particulado em compostos dissolvidos de menor peso molecular, para ser absorvido pelas bactérias fermentativas e transformadas em substâncias simples como os ácidos gordos voláteis, ácido acético, dióxido de carbono, hidrogénio, amoníaco, gás sulfídrico, entre outros. Nesta fase o pH é baixo o que contribui para a dissolução da matéria inorgânica que junto com os ácidos voláteis geram fortes ligações iónicas. Nesta fase, que pode durar alguns anos, as concentrações da carência química de oxigénio e a carência bioquímica de oxigénio do lixiviado gerado são altas <sup>[13]</sup>.

No último estágio, denominado degradação anaeróbia metanogénica, os compostos orgânicos formados na fase anterior começam a ser consumidos pelos organismos estritamente anaeróbios, que produzirão metano, dióxido de carbono e água. Nesta etapa, o pH eleva-se e esta decomposição poderá durar por vários anos, enquanto tiver material disponível para a atividade bacteriana <sup>[13]</sup>.

#### 1.1.2.1 Tipos de Tratamento de Lixiviado de Aterro

São vários os sistemas de tratamento possíveis para estas águas residuais: biológicos <sup>[14]</sup>, coagulação/floculação <sup>[15]</sup>, precipitação química <sup>[16]</sup>, adsorção em carvão ativado <sup>[17]</sup>, processos oxidativos avançados como a ozonólise <sup>[18]</sup> e metodologias de filtração utilizando membranas <sup>[12][19]</sup>. O tratamento biológico torna-se geralmente ineficiente em

lixiviados provenientes de aterros mais antigos, pois o efluente apresenta resistência à biodegradação indicando a necessidade de processos auxiliares que diminuam a sua recalcitrância <sup>[13]</sup>.

O tratamento de lixiviados por processos físicos e químicos constitui uma etapa primordial na procura da redução da carga poluente desses efluentes. A degradação ou separação dos componentes orgânicos no lixiviado depende da composição química dos compostos orgânicos presentes (estrutura e peso molecular) e das condições ambientais que podem modificá-los. Outros fatores que influenciam as características do lixiviado são o tipo de resíduo, grau de decomposição, clima, época do ano, idade do aterro, profundidade do resíduo aterrado, tipo de operação do aterro, entre outros <sup>[13]</sup>.

Alguns estudos que envolveram o processo de coagulação/floculação demonstraram boa eficiência na redução da carga poluente, entre outros parâmetros <sup>[20]</sup>.

O tratamento secundário através do processo biológico, normalmente lamas ativadas, tem sido largamente empregue para lixiviados. Esta tecnologia requer a implementação de um tratamento terciário por processo físico-químico de filtração, com destaque para a osmose inversa, a nanofiltração e a ultrafiltração. O tratamento de lixiviados de aterro sanitário por sistemas de membranas (osmose inversa) mostrou ser uma solução técnica adequada e eficiente, permitindo cumprir os parâmetros legais de descarga direta em meio hídrico do efluente tratado <sup>[13]</sup>. No entanto, requer custos de energia e substituição da membrana devido a problemas de colmatação <sup>[21]</sup>.

Antes da definição de um determinado tipo de tratamento é necessário conhecer o grau de depuração desejado. Deverão ser levantadas informações a respeito das alternativas de descarga do efluente tratado, as limitações de descarga no ponto escolhido, e os custos que serão investidos no tratamento. Deve-se também considerar as mudanças (estabilização) que o lixiviado irá sofrer ao longo dos anos em função da própria idade do aterro <sup>[13]</sup>.

Uma das alternativas para o tratamento do lixiviado é tratá-lo aplicando processos de tratamento biológico, físico-químicos ou combinação de ambos. <sup>[13]</sup>.

O tratamento físico-químico, através do processo de coagulação, tem sido um dos métodos empregues na remoção de compostos recalcitrantes e metais pesados do lixiviado de aterro estabilizado ou pré-tratados por processos biológicos. O coagulante cloreto de ferro tem apresentado melhor eficiência de remoção da matéria orgânica não biodegradável, que confere cor ao efluente final de estações de tratamento biológico que tratam o lixiviado de aterro <sup>[13]</sup>.

A idade do aterro é um importante fator de interferência na qualidade do lixiviado, influenciando na escolha do tratamento que irá ser utilizado <sup>[13]</sup>.

Aterros mais jovens, com idade inferior a um ano, apresentam altas concentrações de amoníaco e matéria orgânica facilmente biodegradável podendo ser removidos através do tratamento biológico, contudo, em aterros mais velhos (com idade superior a cinco anos) o material aterrado encontra-se praticamente estabilizado, ou seja, a maior parte da matéria orgânica é constituída por compostos recalcitrantes de difícil degradação, os quais são removidos apenas por processos físico-químicos como coagulação-floculação, oxidação avançada, entre outros. Entretanto, além da idade do aterro deve-se ter em consideração se o mesmo ainda está em atividade, ou seja, se não esgotou a capacidade de receber resíduo. Os aterros que ainda recebem a massa de resíduo são classificados de aterros intermediários (com idade entre um e cinco anos) uma vez que a constituição do lixiviado difere das características tanto de aterros jovens como de aterros velhos <sup>[13]</sup>.

Os sistemas biológicos de tratamento, embora com alto desempenho de remoção de azoto amoniacal <sup>[22]</sup> e matéria orgânica biodegradável, não removem compostos orgânicos recalcitrantes <sup>[23]</sup>, e não poderão ser utilizados isoladamente para estabilização de lixiviado gerado em aterros <sup>[24]</sup>.

Os compostos recalcitrantes presentes em lixiviados de aterros são, na sua grande maioria, substâncias húmicas, responsáveis pela conferência de cor. Substâncias húmicas são complexas misturas de compostos orgânicos condensados, presentes no solo e no meio aquático, que se originam da decomposição de plantas e tecidos animais <sup>[24]</sup>.

O tratamento físico-químico, segundo vários estudos sobre tratamento de lixiviado de aterro, tem sido o mais adequado para remoção de compostos recalcitrantes, e pode ser aplicado para remoção de compostos indesejáveis como substâncias húmicas, metais, compostos halogenados adsorvíveis, bifenis policlorados, ftalatos, entre outros <sup>[24]</sup>.

Além dos processos de coagulação-floculação e precipitação química, outros processos de tratamento físico-químico poderão ser usados para tratar o lixiviado de aterro, sendo que a sua escolha irá depender do objetivo que se deseja alcançar <sup>[15]</sup>.

A adsorção é um método empregue para remoção de compostos orgânicos recalcitrantes de lixiviado de aterro. É um processo de transferência de massa no qual substâncias são transferidas da fase líquida para a superfície de um sólido. Este tratamento é efetivo para remoção de compostos não biodegradáveis do lixiviado, remove mais que 90% de CQO, porém não remove o amoníaco. No caso da adsorção em carvão ativado, uma

desvantagem é que o mesmo precisa de ser regenerado, o que implica uma elevação dos custos <sup>[23]</sup>.

Devido à composição complexa do lixiviado de aterro, percebe-se a necessidade de combinações de tratamento, pois nenhum sistema sozinho é capaz de remover todos os poluentes presentes na matriz complexa do lixiviado de modo a não poluir o ambiente e atender aos restritivos padrões recomendados na legislação <sup>[15]</sup>.

A integração de processos sejam eles convencionais ou avançados permite um melhor equilíbrio entre o custo e eficiência. De entre os processos de oxidação avançada convencionais tem-se a ozonólise ( $O_3$ ), processo de oxidação de Fenton ( $Fe^{3+}/H_2O_2$ ), fotólise (UV) e oxidação húmida ( $O_2$ ) <sup>[25]</sup>.

## 1.2 Enquadramento do Estágio Realizado

A presente tese tem por base um estágio de duração de 6 meses realizado na empresa Adventech – Advanced Environmental Technologies situada na zona empresarial de São João da Madeira. Esta empresa é especializada em unidades de tratamento de efluentes industriais líquidos e gasosos. A empresa está envolvida com diversos setores como o do vinho, azeite e farmacêutico combinando diversas tecnologias de tratamento de águas residuais que vão desde os processos convencionais até aos processos avançados, garantindo a otimização da eficácia e os custos do tratamento. Relativamente aos efluentes gasosos, a Adventech foca-se principalmente no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de azoto (NOx).

O estágio envolveu trabalho de campo com visitas técnicas a ETAR's clientes da Adventech situadas na região do Douro. Primeiramente visitou-se a Quinta do Bonfim e Quinta do Sol, ambas pertencentes ao setor vinícola e numa outra visita à Quinta da Murganheira, setor vinícola e à Macrofrio, empresa de processamento de carne e peixe, com produção de comida pré-feita. Estas estações de tratamento foram desenvolvidas pela Adventech sendo aplicado o melhor tipo de tratamento indo de encontro aos requisitos do cliente. Estas visitas permitiram uma melhor compreensão do papel da empresa principalmente o modo de funcionamento das ETAR's visitadas incluindo os processos de tratamento e os equipamentos utilizados. Destas visitas eram recolhidas amostras em diversas etapas de tratamento (tanque de homogeneização, reator biológico, efluente à entrada e à saída) para posteriormente serem analisadas em laboratório de forma a garantir que estas

unidades estavam a cumprir a legislação em vigor. Eram também medidos os valores de oxigénio dissolvido, pH, temperatura e volume de lamas sedimentadas para além de que também se verificava se o sistema de tratamento estava a funcionar como previsto.

### 1.2.1 Objetivo do Estágio

O estágio envolveu a montagem de três unidades de tratamento à escala piloto a funcionarem de formas distintas, duas unidades com pré-tratamento e uma sem pré-tratamento, todas em modo SBR – Sequencing Batch Reactor. As unidades foram alimentadas com lixiviado fornecido pela Recivalongo que permitiu comparar as eficiências de tratamento a partir da medição de vários parâmetros ao longo do tempo.

A monitorização do reator com pré-tratamento coagulação-floculação e oxidação de Fenton e sem pré-tratamento teve uma duração máxima de aproximadamente 3 semanas, pois era atingida a estabilidade do sistema depurativo, e devido ao facto de serem necessárias alterações das condições de operação. Ao longo deste tempo foram analisados os parâmetros: carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>), fósforo total, azoto total, oxigénio dissolvido, pH, turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT). O objectivo final deste estágio foi o desenvolvimento de um sistema integrado de tratamento de lixiviados de aterro que culminou com o projecto preliminar da unidade industrial.

### 1.3 Estrutura da Presente Tese

A presente tese está dividida em vários capítulos e subcapítulos. Dentro destes, fez-se uma breve introdução, estado de arte, materiais e métodos, análise e discussão de resultados. Avaliaram-se os custos económicos, fez-se o flowsheet da ETAR otimizada, e assim foi possível tirar as principais conclusões e considerações finais.

O capítulo I aborda temas relacionados com a poluição ambiental onde se elucida acerca dos contaminantes da água, problemáticas associadas à descarga indevida de água e quais os tipos de processos de tratamento. Define-se o que são os tratamentos primários, secundários e terciários assim como parâmetros físicos, químicos e biológicos que quantificam o nível de poluição. Percebe-se também o porquê dos tratamentos alternativos como AOP's, aplicados principalmente a lixiviados de aterro de acordo com a sua

classificação e características do lixiviado. Descreve-se a empresa onde o estágio foi realizado, tal como os equipamentos utilizados e o plano de trabalho proposto.

O capítulo II trata o estado de arte, incluindo processos de tratamento que foram utilizados experimentalmente, nomeadamente coagulação-floculação, oxidação de Fenton e processo biológico. Contém as eficiências destes processos retirados da literatura aplicados a lixiviado de aterro, bem como os seus fundamentos e conceitos relacionados. Dentro do tratamento biológico encontram-se as características do processo aeróbio como também de tecnologias baseadas em suspensão e biomassa apresentando vantagens e desvantagens. Insere-se a definição de SBR “sequencing batch reactor”, suas características, prós e contras da sua utilização.

No capítulo III encontram-se os procedimentos experimentais e métodos analíticos utilizados incluindo métodos químicos e biológicos fazendo uma descrição detalhada de cada um.

No capítulo IV estão os resultados experimentais onde se efetua uma breve discussão dos dados obtidos e se faz a caracterização do efluente bruto. Estes dados provêm da depuração do efluente lixiviado resultante dos processos avançados de oxidação. Começa-se por fazer a otimização do processo de coagulação-floculação e de oxidação de Fenton do lixiviado bruto para posteriormente ser aplicado o tratamento biológico para diferentes tempos de retenção hidráulico. Seguidamente procede-se à discussão dos dados obtidos dos três reatores biológicos com e sem pré-tratamento e faz-se novamente otimização do processo de coagulação-floculação como pós-tratamento. Por fim, estuda-se o efeito do arejamento para o melhor tempo de retenção hidráulico obtido no reator biológico.

No capítulo V procede-se à análise económica do processo, de modo a avaliar a sua credibilidade e deste modo no capítulo VI construir o flowsheet com perfil hidráulico da ETAR.

No capítulo VII estão resumidas as principais conclusões e considerações finais.



## II. Estado de Arte

Nesta secção dá-se destaque aos processos de tratamento estudados durante a execução da tese, nomeadamente coagulação-floculação, tratamento biológico aeróbio e processo de Fenton.

### II.1 Coagulação-Floculação

O processo de coagulação-floculação tem sido utilizado, tanto como pré-tratamento, como a jusante de sistemas biológicos para remoção de compostos coloidais orgânicos recalcitrantes e metais pesados presentes nos lixiviados de aterro. É um processo relativamente simples que pode ser aplicado com grande eficiência no tratamento de lixiviados de aterro mais antigos. Os compostos coloidais orgânicos são termodinamicamente estáveis, apresentando cargas superficiais negativas o que leva à estabilização da suspensão [22][23]. Contudo, pode levar a pequenas remoções de CQO produzindo-se lamas excessivas e aumentar as concentrações de ferro ou alumínio quando usados os coagulantes convencionais [26].

O processo de coagulação envolve uma combinação de mecanismos que, além de favorecer a atração entre as partículas coloidais, forma espécies hidrolisadas solúveis e insolúveis com cargas opostas capazes de neutralizar e adsorver na superfície das partículas coloidais. Sais de ferro e alumínio são os coagulantes mais aplicados no processo de coagulação ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) [22][23]. O processo de floculação é o processo pelo qual as partículas destabilizadas se aglomeram e formam agregados maiores para que possa ser possível a separação da água residual. O processo de coagulação-floculação é usado no tratamento de águas residuais para a remoção de CQO, fósforo e sólidos suspensos [27].

A eficiência deste processo depende de vários fatores como o tipo de coagulante utilizado, a sua concentração, valor de pH, temperatura, força iónica, natureza e concentração da matéria orgânica, sólidos dissolvidos totais, tamanho e distribuição das partículas coloidais em suspensão. O pH é um parâmetro chave na coagulação, uma vez que controla as espécies de hidrólise. Quando se adiciona o coagulante são formadas inúmeras espécies de hidrólise solúveis com carga positiva ou negativa dependendo do pH da água. A pH menor que 6 estas apresentam carga positiva e carga negativa a pH mais elevado. As espécies de hidrólise com carga positiva podem adsorver na superfície de partículas coloidais estáveis e destabilizá-las. Este mecanismo é designado por neutralização de cargas. Um precipitado de alumínio ou

hidróxido de ferro é formado a uma concentração de coagulante suficientemente alta que permite retirar as partículas coloidais da suspensão [28].

No tratamento de lixiviados de aterro, além dos fenômenos de coagulação, simultaneamente, ocorre o fenômeno de precipitação química das substâncias húmicas através da manipulação do pH. Essas substâncias são constituídas pelas frações de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. A Tabela 1 resume os principais resultados encontrados na literatura aquando da aplicação do processo de coagulação-floculação a lixiviados de aterro.

Tabela 1 - Eficiência do processo de coagulação-floculação no tratamento de lixiviados de aterro (valores da literatura).

Condições Operatórias	Eficiência	Referência
$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$ pH = 10	Remoção de CQO = 80%	[29]
$[\text{FeCl}_3] = 900 \text{ mg.L}^{-1}$	Remoção de CQO = 60%	[30]
Fe = 7 mM Al = 11 mM pH = 8	Remoção de cor = 98% Remoção de CQO (Fe) = 72% Remoção de CQO (Al) = 62%	[31]
Sulfato férrico = 2400 $\text{mg.L}^{-1}$ pH = 4,5	Remoção de CQO = 67% Remoção de cor = 96%	[32]
Sulfato férrico = 10 $\text{g.L}^{-1}$ pH = 11,7	Remoção de CQO = 22% Remoção de cor = 42% Remoção de turbidez = 31%	[33]
$[\text{FeClSO}_4] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ pH = 5	Remoção de CQO = 39%	[34]
$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}] = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$ pH = 6,2	Remoção de CQO = 38% Remoção de carbono orgânico dissolvido = 45%	[35]

## II.2 Tratamento Biológico

O tratamento biológico é o método mais utilizado de águas residuais, de forma a remover grandes quantidades de matéria orgânica e nutrientes a seguir aos tratamentos físico e físico-químico. Contudo, é um tipo de tratamento dispendioso devido ao fornecimento de energia através da utilização de equipamentos para a introdução de oxigénio [36].

Os processos biológicos aeróbios utilizam microorganismos como bactérias e protozoários que através de uma série de reações metabólicas, utilizando oxigénio molecular, decompõem substâncias orgânicas nas águas residuais. Envolvem a produção de uma massa ativada de microorganismos que estabilizam o conteúdo orgânico de resíduos convertendo-os em dióxido de carbono e água [37].

A maior parte das bactérias utilizadas no tratamento aeróbio de efluentes são bactérias heterotróficas aeróbias e facultativas, pois removem a matéria orgânica com maior facilidade. Durante o tratamento biológico, as bactérias circulam entre diferentes zonas do reator que lhes

proporcionam as condições de sobrevivência específicas (aeróbias, anóxicas ou anaeróbias) utilizando diferentes processos biológicos para a remoção de matéria orgânica e nutrientes, como azoto e fósforo [38].

A fim de proporcionar oxidação de alta taxa de poluentes orgânicos, os microorganismos devem estar num ambiente que lhes permita desenvolverem-se, tendo em conta o pH (o pH ótimo para o crescimento microbiano está entre 6,5 e 7,5), oxigénio dissolvido, temperatura e outros fatores que afetem a sua sobrevivência, crescimento e taxa de oxidação bioquímica [38].

O tratamento biológico para o tratamento de efluentes surge como uma opção eficiente sempre que estes sejam biodegradáveis. [38].

A utilização de um pré-tratamento antes do tratamento biológico é importante para separar os sólidos, separar os óleos que dificultam mais a oxigenação, equalização de caudal e de composição pois no tratamento biológico deve haver uma entrada sensivelmente constante ao longo do tempo, quer a nível hidráulico, quer a nível de carga poluente. Os choques de carga hidráulica e de composição podem afetar o metabolismo dos microorganismos. A equalização pode incluir adição de reagentes (neutralização), ou de nutrientes (caso do azoto e fósforo) [38].

Os sistemas biológicos aeróbios dividem-se em tecnologias com aeração natural e sistemas com aeração forçada que normalmente alcançam maiores taxas de remoção da matéria orgânica. Neste sentido, os sistemas de lamas ativadas com aeração prolongada destacam-se, atingindo níveis de eficiência na remoção de  $CBO_5$  de até 98%. Além disso, estes sistemas apresentam a seu favor os riscos reduzidos de emissões de odor e a maior capacidade de absorver substâncias de menor degradabilidade e mesmo compostos que poderiam ser tóxicos, desde que devidamente aclimatados e preparados para tal situação. Os sistemas aeróbios mecanizados necessitam de áreas consideráveis e implicam valores de investimento em instalação e operação elevados em função da necessidade de equipamentos tecnologicamente superiores, além do consumo de energia elétrica com os sistemas de aeração forçada [39].

### II.2.1 Tecnologias de Tratamento Biológico

Dentro dos processos biológicos aeróbios ou anaeróbios dispõe-se de tecnologias baseadas em biomassa em suspensão ou em biomassa aderente a suportes sólidos. Os microorganismos que atuam nos bioreatores de tratamento de águas encontram-se, em geral, em um ou mais estágios de agregação, sendo eles: células dispersas em suspensão, flocos

microbianos em suspensão, grânulos de bactérias anaeróbias e filmes microbianos aderentes a suportes sólidos (biofilmes). A escolha entre processos com biomassa em suspensão e processos com biofilmes deverão ter em atenção vários aspetos <sup>[40]</sup>.

Relativamente aos biofilmes, estes proporcionam uma maior concentração de biomassa no interior do reator, sem necessidade de processos de separação a jusante, a possibilidade de variar o tempo de residência hidráulico sem prejudicar a retenção de biomassa no reator e uma maior estabilidade da biomassa face a variações na composição do efluente, à presença de compostos tóxicos, a alterações na temperatura e a choques hidráulicos <sup>[40]</sup>.

A biomassa em suspensão apresenta, em geral, maior atividade biológica específica (por unidade de massa), dado que a matriz polimérica dos biofilmes introduz resistências à difusão de substrato no seu interior, dificultando o acesso às células.

Assim, nos casos em que as culturas microbianas utilizadas têm uma baixa taxa específica de crescimento, há vantagem em fixar a biomassa a suportes, de modo a evitar o seu “wash-out” do reator, sob pena deste ter de funcionar com tempos de residência muito elevados. Quando a taxa específica de crescimento dos microorganismos é elevada, a manutenção de uma forte concentração celular no reator fica facilitada e os processos com biomassa suspensa são muitas vezes preferidos <sup>[40]</sup>.

A seleção entre processos com biomassa fixa (biofilme) e processos com biomassa em suspensão (lamas ativadas) depende de outros fatores determinantes na seleção como a composição do efluente, a presença de tóxicos, as limitações difusionais internas e externas, e a existência de partículas inertes em suspensão <sup>[40]</sup>.

Os modos de operação e as configurações dos bio-reatores utilizados no tratamento de águas são muito variados e têm evoluído com notável rapidez. Um exemplo da constante evolução tecnológica é o dos reatores “batch” com biomassa em suspensão, que nalguns casos têm vindo a ser operados, com vantagem, num sistema sequencial de carga e descarga (“fill and draw”). Esta tecnologia pode ser vantajosa por exemplo em processos como a nitrificação seguida de desnitrificação utilizados na remoção biológica de azoto. Estes sistemas são, por vezes, designados por “sequencing batch reactors” <sup>[40]</sup>.

A maioria das unidades de tratamento aeróbio funcionam com um tanque de mistura contínuo e reatores de volume constante, sendo que fornecem uma rápida oxidação de compostos orgânicos solúveis, nitrificação do amoníaco e a redução de sólidos suspensos, proporcionando um efluente de alta qualidade. O interior do reator de arejamento é completamente misturado para maximizar o oxigénio dissolvido e os microorganismos. O

efluente sai do reator de arejamento e do clarificador. A taxa de descarga está diretamente relacionada com a taxa de efluente à entrada. Uma exceção desta generalização é o sequencing batch reactor (SBR) <sup>[36]</sup>.

Estes reatores tratam as águas residuais tais como esgoto ou output dos digestores anaeróbios ou as instalações de tratamento biológico mecânico em batch. O oxigénio é borbulhado através das águas residuais para reduzir a CBO e a CQO para tornar adequada a descarga <sup>[36]</sup>.

Um SBR contém dois ou mais reatores que operam em paralelo, ou um equalizador e um reator. O ciclo de tratamento SBR contém quatro fases, sendo elas: fase de enchimento, fase de mistura/reacção, decantação e fase de inativação (remoção da água limpa e remoção do excesso de lamas) <sup>[37]</sup>.

O volume de alimentação é determinado com base no número de fatores, incluindo o tempo de carga e de retenção desejado e as características de sedimentação esperadas dos organismos. O tempo de enchimento depende do volume de cada tanque, do número de tanques em paralelo em operação e da extensão das variações diurnas no caudal de águas residuais. Pode ocorrer algum arejamento nesta fase <sup>[37]</sup>.

A mistura sem aeração resulta em desnitrificação, se os nitratos estão presentes, subsequente redução de CBO e condições anóxicas ou anaeróbias para remoção fosfórica biológica <sup>[37]</sup>.

A mistura e aeração resulta no início de reacções aeróbias levando a uma redução do tempo de ciclo, e mantém o substrato em concentrações mais baixas, o que pode ser importante se os componentes biodegradáveis presentes nas águas residuais forem tóxicos <sup>[37]</sup>.

Estudos recomendam o enchimento estático sem aeração nem mistura mecânica pois ajuda a promover altas taxas de fermentação, permitindo a formação de bactérias floculantes filamentosas, evitando assim a acumulação de lamas <sup>[36]</sup>.

Na fase de reacção, reacções biológicas que foram iniciadas durante o enchimento são concluídas. Tal como no enchimento, condições alternadas de baixas e altas concentrações de oxigénio dissolvido podem ser requeridas, permitindo que a oxidação e nitrificação ocorra. O desperdício de lamas pode ocorrer durante este período como um meio simples para controlar a idade das lamas. Durante a reacção, a lama em excesso é removida do reator, de modo a manter ou diminuir o volume de lama no reator e diminuir o volume de sólidos. O tempo da reacção pode chegar aos 50% do tempo total do ciclo <sup>[37]</sup>.

Se apenas a remoção de matéria orgânica for desejada, o período de aeração pode ser tão curto quanto 15 minutos. Quando a desnitrificação seguida da nitrificação é requerida, a

aeração durante o período de reação é interrompida. Condições anóxicas devem prevalecer ao longo de horas seguidas por um curto período de aeração. Isto retirará as bolhas de gás de azoto e ajudará na sedimentação <sup>[36]</sup>.

Durante a fase de sedimentação, a separação de sólidos é feita sob condições de repouso no tanque, isto é, sem caudal de entrada ou saída em que a aeração e a mistura são suspensas e os sólidos podem sedimentar. Esta vantagem na clarificação do processo resulta do facto de todo o tanque de aeração servir como clarificador durante o período em que não há caudal a entrar no tanque <sup>[36]</sup>.

A água residual tratada é então descarregada para um tanque na fase de decantação. Nesta fase o mecanismo de recolha da amostra deve ser realizado e operado de forma a evitar que a matéria flutuante seja descarregada. O seu tempo pode variar de 5 a mais de 30% do tempo total do ciclo <sup>[37]</sup>.

Na fase final, o tanque é desativado e espera pelo começo do próximo ciclo. Durante este tempo, parte dos sólidos são removidos do tanque e descartadas as lamas residuais <sup>[37]</sup>.

O efluente tratado proveniente de um SBR apresenta alta qualidade, reduz os principais poluentes, incluindo amoníaco (96% de remoção) e reduz os fosfatos (88% de remoção), armazena o efluente em horários de pico mais altos e trata-o em pequenos batch ao longo do resto do dia. Todas as funções dentro do tanque são operadas pelo ar gerado por um compressor/ventilador. O processo é simplificado uma vez que todas as unidades do processo são operadas num único tanque, não é necessário bombeamento do tanque de sedimentação final e de lamas ativadas que retornam, facilidade de compactação, operação é flexível, remoção de nutrientes pode ser acoplada por mudanças operacionais e melhora a sedimentação (baixo conteúdo de sólidos suspensos no efluente). Além disso, os sistemas requerem menos espaço do que as instalações de aeração prolongada, permite controlo automático e positivo dos sólidos suspensos de licor misto (MLSS) e do tempo de retenção de lamas (SRT) através do uso de lamas residuais, uma vez que MLSS se relaciona com o desperdício de lamas na fase de inativação do reator e SRT obtém-se dividindo a massa de sólidos no tanque de arejamento pelos sólidos que saem do sistema de lamas ativadas <sup>[38]</sup>.

Como desvantagens deste processo podem ser referidos o facto de serem requeridos altos conhecimentos para manusear equipamentos, dispositivos de controlo e válvulas automáticas. É também difícil ajustar os tempos de ciclo, as lamas devem ser introduzidas frequentemente e o consumo de energia específico é alto <sup>[37]</sup>. Na Tabela 2 encontram-se valores da literatura de estudos utilizando SBR para tratamento de lixiviados de aterro.

Tabela 2 - Eficiência do processo "sequencing batch reactor" no tratamento de lixiviados de aterro (valores da literatura).

Características do sistema	Eficiência e remoção de CQO	Referência
Lagoa aerada com oxigênio puro, em escala piloto real.	Escala real: 35%. Escala piloto: 40 a 50%. Redução de CBO <sub>5</sub> em escala piloto de 60% e 50% em escala real.	[39]
Lamas ativadas com adição de carvão ativado em pó.	30%. Remoção de SS, fósforo, cor, detergentes e coliformes.	[41]
Filtro biológico.	30 a 60%. Remoção de CBO <sub>5</sub> na ordem de 30 a 90%.	[42]
Reatores aeróbios compartimentados com três câmaras de aeração e decantação (10L cada uma) operando sequencialmente com seis câmaras.	Até 76%.	[43]

### 11.3 Processo de Oxidação de Fenton

Devido à crescente presença de moléculas cada vez mais complexas nas águas residuais industriais e, em particular, nos lixiviados de aterro, os métodos biológicos convencionais não podem ser usados no tratamento completo de alguns efluentes. Por essa razão existe a necessidade de desenvolver novas tecnologias capazes de degradar essas moléculas biorefratárias <sup>[23]</sup>.

Os processos avançados de oxidação (AOP's) constituem um conjunto de tecnologias promissoras para o tratamento de águas residuais. Tem-se dado especial destaque ao estudo do processo de oxidação de Fenton para otimizar a sua eficiência na depuração de efluentes líquidos. Este processo é capaz de reagir e remover a matéria orgânica na presença de íons de ferro em condições ácidas, à temperatura e pressão ambiente <sup>[23]</sup>.

A principal vantagem deste método está relacionada com o facto de a reação poder ocorrer em condições de pressão e temperatura ambiente, o que torna o tratamento menos dispendioso. Além disso, são necessários tempos de reação curtos, requer reagentes fáceis de usar, não necessita de equipamento específico (apenas reator e tanque de sedimentação) e o peróxido de hidrogénio decompõe-se em produtos inofensivos para o ambiente. Como principais limitações tem-se a gama de pH ácido, os íons de ferro permanecerem em solução e tem que se promover a precipitação e sedimentação do ferro sob a forma de óxidos e hidróxidos, como Fe(OH)<sub>3</sub> por aumento do pH no final da reação, gerando lamas ferrosas <sup>[23]</sup>.

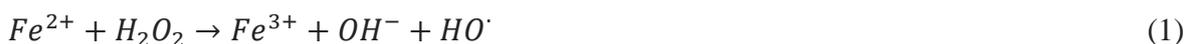
O processo de oxidação de Fenton tem um papel importante, tanto para promover o tratamento de águas residuais, a fim de cumprir os parâmetros padrão para uma descarga dentro dos limites legais, como para minimizar a toxicidade do efluente e aumentar a sua

biodegradabilidade para permitir uma eficiente pós-depuração biológica, por exemplo, em estações de tratamento de águas residuais municipais [23].

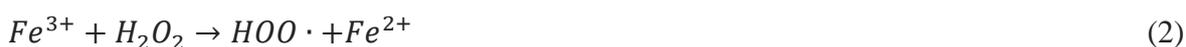
É uma das mais conhecidas reações de oxidação catalisadas por metais de compostos orgânicos miscíveis em água. O reagente de Fenton tem não só a função de oxidação, mas também de coagulação pela formação de complexos hidroxio-férricos. O passo de coagulação remove os poluentes restantes após a oxidação de Fenton. O valor do pH não deve ser muito baixo, pois a valores de pH muito baixos (<2,0) a reação é retardada devido à formação de espécies complexas de ferro e à formação do ião oxónio [H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>] o que impede o passo de regeneração do catalisador. Por outro lado, a pH elevado (pH > 4) a geração de radicais hidroxilo fica mais lenta devido à formação dos complexos hidroxio-férricos, assim como devido à aceleração da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, o valor inicial do pH deve estar entre 2 e 4 para gerar a quantidade máxima de radicais hidroxilos que têm a capacidade de oxidar substâncias resistentes, bactericidas, tóxicas e refratárias [22].

O reagente de Fenton tem dois componentes, uma espécie química catalítica e um oxidante químico. O Fe<sup>2+</sup> (ferroso) ou Fe<sup>3+</sup> (férrico) como catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante são comumente utilizados para a reação clássica de Fenton. A eficiência de remoção de Fenton depende da concentração e razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>], assim como do valor de pH [23].

O mecanismo de Fenton tradicionalmente aceite implica a oxidação de iões ferrosos a iões férricos para decompor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em radicais hidroxilo, sendo representado pela seguinte equação [23].



Contudo, os iões férricos gerados podem ser reduzidos por reação com peróxido de hidrogénio em excesso para formar novamente iões ferrosos e mais radicais, com menor potencial de oxidação e deste modo diminuir a extensão da oxidação, como mostrado na seguinte equação:



Esta reação é chamada de reação de Fenton-like, é mais lenta que a reação de Fenton, e permite a regeneração de Fe<sup>2+</sup> através de um mecanismo cíclico eficaz. Neste passo reaccional além da regeneração de iões ferrosos, são produzidos radicais hidroperoxilo (HOO<sup>•</sup>). Estes radicais também atacam contaminantes orgânicos, mas possuem menor potencial de oxidação do que os radicais hidroxilo. O ferro adicionado em pequena

quantidade atua como um catalisador, enquanto o  $H_2O_2$  é continuamente consumido para produzir radicais hidroxilo. As reações seguintes estão envolvidas na química de Fenton <sup>[44]</sup>:



Existem alguns estudos na literatura que mostram que esta tecnologia é eficiente na remoção da matéria orgânica em lixiviados de aterro, os valores encontram-se presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo de alguns trabalhos encontrados na literatura sobre a aplicação do processo de Fenton para o tratamento de lixiviados de aterro.

Condições operatórias	Principais conclusões	Referência
pH = 3 [Fe <sup>2+</sup> ] = 275 mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3300 mg.L <sup>-1</sup> [CBO <sub>5</sub> /CQO] <sub>inicial</sub> = 0,2 Tempo de reação = 2h	[CBO <sub>5</sub> /CQO] <sub>final</sub> ≥ 0,5 Remoção de CQO = 60 %	[45]
pH = 2,5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] = 0,075 CQO = 1000 mg.L <sup>-1</sup>	Remoção de CQO = 61%	[46]
pH = 3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] = 3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 240 mM CQO = 1295 mg.L <sup>-1</sup> Tempo de reação = 9h	Remoção de CQO = 61%	[47]
pH = 4,5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] = 5:1 (M/M) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[CQO] = 2:1 (w/w)	Remoção de CQO = 71% (CBO <sub>7</sub> )/CQO = 0,70	[48]
pH = 4,0 ± 0,2 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] = 3 M : 0,3M T = 40-50°C	Remoção de CQO = 86% (CBO <sub>7</sub> )/CQO = 0,29	[49]
pH = 5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ] = 1,2 (m:m) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5,4 mMol.L <sup>-1</sup>	Remoção de CQO = 56% Remoção de cor = 10 graus	[50]
pH = 3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] : [Fe <sup>2+</sup> ] = 3:1 [Fe <sup>2+</sup> ] = 4 mmol L <sup>-1</sup> CBO <sub>5</sub> /CQO = 0,1 CQO = 340 mg L <sup>-1</sup>	Remoção de carbono orgânico total = 42% Remoção de CQO = 46% CBO <sub>5</sub> /CQO = 0,15	[51]



# III. Procedimentos Experimentais e Métodos Analíticos

## III.1 Procedimento Experimental

### III.1.1 Processo de Coagulação-Floculação

Para este método, os ensaios foram realizados num aparelho *jar test* Velp Scientifica FC6S. Utilizaram-se 5 copos de vidro de 600 mL contendo 250 mL de efluente bruto, todos com a mesma velocidade de agitação. Ajustou-se o pH para o valor desejado e adicionaram-se as quantidades de coagulante e floculante previamente estabelecidas. Durante o processo não foi controlado o pH. Os coagulantes usados foram o PAX (policloreto de alumínio) e  $\text{FeCl}_3$  (cloreto férrico) e os floculantes AS01 (aniónico) e FC58 (catiónico).

Para a adição de coagulante coloca-se inicialmente uma velocidade de rotação de 150 rpm para promover uma mistura curta e intensiva de modo a otimizar as interações entre as partículas coagulantes. Seguidamente diminui-se a velocidade de rotação para 30 rpm para haver junção de flocos grandes e separáveis e promover a floculação das partículas. No final, as lamas são deixadas sedimentar durante um tempo de aproximadamente 30 minutos <sup>[57]</sup>.

### III.1.2 Processo de Oxidação de Fenton

Este método por oxidação química foi realizado em 5 copos de vidro de 600 mL contendo 250 mL de efluente bruto, sujeitos à mesma agitação e à temperatura ambiente. Os copos foram agitados continuamente recorrendo a um *jar test* a uma velocidade de 150 rpm. Ajustou-se o pH para o valor desejado sendo que não houve correção do valor de pH uma vez que à escala laboratorial é difícil o seu controlo manual num tempo de reação tão prolongado, deixando o mesmo atuar livremente. Na aplicação a nível industrial existe um dispêndio com o controle de pH assim como as reações competitivas de precipitação de ferro e decomposição de peróxido com a adição de NaOH.

Foi adicionado sulfato de ferro heptahidratado e peróxido de hidrogénio comercial a 30% (p/v) à razão mássica de  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  de 2, sob agitação, para dar início à reação. Posteriormente retiraram-se amostras passados 5, 10,15,30,45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. Ao fim de um tempo de reação definido adicionou-se NaOH que serve para parar a

reação, uma vez que precipita o ferro na forma de óxidos e hidróxidos decompondo o peróxido de hidrogénio em oxigénio e hidrogénio, eliminando assim os reagentes <sup>[15]</sup>.

### III.1.3 Processo Biológico

A experiência presente nesta tese decorreu em reatores contendo no seu interior difusores que distribuem ar por todo o reator de modo contínuo e uniforme de acordo com os tempos de arejamento pré-estabelecidos. Foi utilizada biomassa proveniente de efluente vinícola e o princípio de funcionamento baseou-se nos SBR “sequencing batch reactors”. Foram comparados três tipos de reatores: sem pré-tratamento e dois com pré-tratamento coagulação-floculação e oxidação de Fenton, analisando-se diversos parâmetros como CBO, CQO, fósforo, SST, azoto, pH e oxigénio <sup>[22]</sup>.

Os reatores com pré-tratamento coagulação-floculação e oxidação de Fenton com volume útil de 31 L e 5 L apresentam um volume de lamas de aproximadamente 15,5L e 2,5L, VL<sub>30</sub> (500 mL/L) respetivamente. O reator biológico com um volume útil de 31L continha um volume de lamas de 15,5L. O volume processado de efluente foi de 10% do volume útil do reator.

Os reatores continham no seu interior arejadores que forneciam oxigénio através de um compressor ligado a um relógio que garantia os mesmos tempos de arejamento e de sedimentação para as diferentes unidades de tratamento. Os ciclos de arejamento funcionavam durante uma hora e paravam durante 30 minutos sendo que neste tempo eram promovidas condições anaeróbias com o principal intuito de criar condições anóxicas (ausência de oxigénio para promover a desnitrificação). O tempo de decantação era efetuado durante 4 horas em que no final deste tempo era feita a descarga da amostra e se procedia também ao enchimento manual com um volume igual ao da retirada da amostra. Este procedimento foi repetido diariamente com exceção dos fins-de-semana onde se mantiveram os ciclos de arejamento e não se efetuou o estágio de descarga e de enchimento. No final foi possível variar o tempo de arejamento com um ciclo de 15 minutos a fornecer oxigénio e 45 minutos desligado, uma vez que se verificou um aumento dos níveis de azoto.

A Tabela 4 apresenta o plano de experiências para os processos coagulação-floculação, oxidação de Fenton e biológico.

Tabela 4 - Plano de experiências para os processos coagulação-floculação, oxidação de Fenton e biológico.

Plano de Experiências		
Coagulação-Floculação	Oxidação de Fenton	Processo Biológico
Pré-tratamento: -pH = 6, 7, 8, 9 e 10 -Coagulantes usados: FeCl <sub>3</sub> e PAX, C = 0,1, 0,25, 0,50, 1 e 1,5 mL.L <sup>-1</sup> -Floculantes usados: AS01 e FC58, C = 1, 5, 10, 15 e 20 mL.L <sup>-1</sup> Pós-tratamento: -Coagulantes usados: FeCl <sub>3</sub> e PAX, C = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 mL.L <sup>-1</sup> -Floculantes usados: AS01 e FC58, C = 10, 15, 20 mL.L <sup>-1</sup>	Pré-tratamento: -pH = 2,5, 3, 3,5 e 4 -Tempo de reação = 4 horas -[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] : [Fe <sup>2+</sup> ] (razão mássica) = 1, 2 , 5, 7,5, 10	-VL <sub>30</sub> = 500 mL.L <sup>-1</sup> -Volume processado de efluente = 10% volume útil do reator -Ciclo de arejamento (20 horas): 60 min on: 30 min off e 15 min on: 45 min off -Fase de decantação: 4 horas

### III.2 Métodos Químicos

#### III.2.1 pH

Este parâmetro depende, em parte, do teor de gases dissolvidos, e por isso a determinação do pH das amostras de efluentes é realizada logo após a recolha da amostra <sup>[52]</sup>. Para a medida do pH utilizou-se um medidor de pH HANNA HI 4522 calibrado com duas soluções tampão de pH 4 e 7.

#### III.2.2 Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

O teste SST mede a concentração total de sólidos suspensos não solúveis no tanque de arejamento num sistema de lamas ativadas. Estes dados dos sólidos suspensos são relevantes para a determinação do comportamento operacional e para determinação de sólidos no sistema que ajudam a determinar quando desperdiçar e/ou reciclar lama. Uma amostra bem misturada é filtrada através de um filtro de fibra de vidro padrão com porosidade de 45 µm e o resíduo retido no filtro é seco até peso constante a 105°C. O aumento de peso no filtro representa os sólidos suspensos totais. Se o material suspenso obstrui o filtro e prolonga a filtração, é necessário aumentar o diâmetro dos poros ou diminuir o volume da amostra <sup>[53]</sup>:

$$SST (mg. L^{-1}) = \frac{(A-B) \times 1000}{Volume da amostra, mL} \quad (6)$$

Em que A é o peso do filtro e do resíduo seco em mg e B o peso do filtro em mg.

O filtrado é evaporado num cadinho e seco até peso constante a 105°C. O aumento no peso do prato representa o total de sólidos dissolvidos <sup>[53]</sup>:

$$SDT(mg.L^{-1}) = \frac{(C-D) \times 1000}{Volume\ da\ amostra, mL} \quad (7)$$

Em que C é o peso do resíduo seco com o cadinho e D é o peso do cadinho.

### III.2.3 Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV)

Após a obtenção do resíduo dos sólidos suspensos e dissolvidos totais, pode ser realizado um teste de sólidos fixos e voláteis. O resíduo é submetido a um aquecimento a 500° C até peso constante. O peso perdido representa os sólidos voláteis enquanto que os que permanecem são os fixos. O peso perdido na ignição dos sólidos representa os sólidos voláteis na amostra.

$$SF(mg.L^{-1}) = \frac{(E-F) \times 1000}{Volume\ de\ amostra, mL} \quad (8)$$

$$SV(mg.L^{-1}) = \frac{(F-G) \times 1000}{Volume\ de\ amostra, mL} \quad (9)$$

Em que E é o peso do cadinho com o resíduo após ignição em mg, F o peso do cadinho ou filtro com o resíduo após ignição em mg e G o peso do cadinho ou filtro <sup>[53]</sup>.

### III.2.4 Oxigénio Dissolvido

Os níveis de oxigénio dissolvido em águas naturais e residuais dependem das suas atividades físicas, químicas e bioquímicas da água. A análise de oxigénio dissolvido é importante para o controlo do processo de tratamento da água e para a poluição <sup>[53]</sup>. O oxigénio dissolvido foi medido usando o equipamento HANNA HI 4421.

### III.2.5 Azoto Total

O azoto é determinado usando o método cromotrópico. Este método permite quantificar todas as formas de azoto e nitratos através da digestão com persulfato. Os dois maiores fatores que influenciam a seleção do método para determinar amoníaco são a concentração e a presença de interferências com o cloro residual e oxidantes <sup>[53]</sup>.

Uma amostra com um volume conhecido é aquecida a 105°C com excesso de persulfato de potássio na presença de ácido, durante 30 minutos num tubo de vidro selado. Após arrefecimento até à temperatura ambiente é adicionado metabissulfito de sódio. Após 3 minutos, introduz-se o reagente de azoto total HI 93676-0 para a digestão (composto por ácido sulfúrico que determina azoto em amostras de águas) e após 2 minutos, são adicionados 2 ml desta amostra digerida a um frasco de reagente, deixando-se reagir durante 5 minutos. Durante a oxidação, pode ser verificada uma mudança na cor do ácido cromotrópico obtendo-se uma cor amarelada. Para a leitura de azoto em  $\text{mg.L}^{-1}$  é usado um espectrofotómetro HANNA HI 83224.

### III.2.6 Fósforo Total

A análise de fósforo envolve dois passos gerais: conversão da forma do fósforo de interesse para ortofosfato dissolvido, e determinação colorimétrica de ortofosfato dissolvido [53].

Através do equipamento HANNA INSTRUMENTS é possível quantificar formas de fosfatos através da digestão com persulfato de potássio que converte compostos orgânicos e inorgânicos condensados em ortofosfatos que reagem com os reagentes existentes havendo mudança de cor. Esta mudança dá a concentração de fósforo total medida em  $\text{mg.L}^{-1}$  com o espectrofotómetro HANNA HI 83224 uma vez que este faz passar um feixe de luz pela amostra e mede a intensidade da luz que atinge o detetor, permitindo assim calcular a concentração versus a absorvância de um comprimento de onda específico.

O procedimento consiste num volume de amostra conhecido ao qual é adicionado o conteúdo de uma embalagem de persulfato de potássio para análise de fósforo. Após 30 minutos de digestão a 150°C, o frasco é arrefecido até à temperatura ambiente e depois é adicionado hidróxido de sódio. Após a adição de uma embalagem de reagente fósforo HI 93758-0, agita-se para dissolver bem deixando-se reagir durante 3 minutos, realizando-se depois a medição espectrofotométrica que fornece diretamente o resultado em  $\text{mg.L}^{-1}$  de fósforo.

O método determina indiretamente formas inorgânicas condensadas (meta-, piro- e outros polifosfatos), livres (ortofosfatos) e formas orgânicas presentes na amostra.

### III.2.7 Carência Química de Oxigénio, CQO

A CQO é utilizada como uma medida equivalente de oxigénio do teor de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte sob

condições controladas. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigénio equivalente.

Devido às suas propriedades químicas únicas, o ião dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) é o oxidante específico que é reduzido pelo ião crómico ( $Cr^{3+}$ ) nestes testes. Os componentes orgânico e inorgânico da amostra são sujeitos a oxidação, mas na maioria dos casos o componente orgânico predomina e é de grande interesse <sup>[53]</sup>. A redução do ião dicromato para oxidar a matéria orgânica é dada por:



A extensão da oxidação da amostra pode ser afetada pelo tempo de digestão, força do reagente e concentração CQO da amostra.

Numa análise CQO, resíduos perigosos de mercúrio, crómio hexavalente, ácido sulfúrico, prata, e ácidos são gerados. O interferente mais comum é o ião cloreto que reage com o ião de prata para precipitar cloreto de prata e assim inibir a atividade catalítica da prata <sup>[54]</sup>.

A carência química de oxigénio é determinada pelo método refluxo fechado e método colorimétrico como estipulado nos métodos padrão 5220D <sup>[54]</sup>. O procedimento consiste num certo volume de amostra com excesso de dicromato de potássio, na presença de ácido sulfúrico e sulfato de prata, como catalisador para a oxidação de matéria orgânica. É sujeito a aquecimento a 150°C durante duas horas onde se verifica uma mudança de cor devido à transformação do dicromato para o ião crómico. De modo a evitar que o cloro oxidado interfira é adicionado sulfato de mercúrio. No final, o frasco é arrefecido até temperatura ambiente.

Os equipamentos usados para a digestão são os termoreatores WTW CR 3000 e HANNA HI 839800 enquanto que para a deteção de mudanças na cor são dois espectrofotómetros WTM MPM 3000 e HANNA HI 83224 obtendo-se diretamente dados de CQO em  $mg O_2.L^{-1}$ .

As análises são feitas em duplicado para os resultados serem o mais representativo possível da amostra.

### III.2.8 Turbidez

A turbidez, que se relaciona com os sólidos suspensos das soluções <sup>[53]</sup>, é determinada com um turbidímetro HI 83414, previamente calibrado com água desionizada. Este

equipamento combina medições turbidimétricas com colorimétricas, através da emissão de um feixe de luz na amostra líquida que é refletido pelas partículas sólidas em suspensão. O turbidímetro analisa a quantidade de partículas na amostra e determina a turbidez.

### III.3 Métodos Biológicos

#### III.3.1 Carência Bioquímica de Oxigênio, CBO<sub>5</sub>

A carência bioquímica de oxigênio é um teste empírico usado para determinar a quantidade de matéria orgânica biodegradável de água residual, efluentes e águas poluídas. O teste CBO<sub>5</sub> mede o oxigênio consumido por bactérias aeróbias em cinco dias (CBO<sub>5</sub>), sob condições específicas, para a degradação bioquímica de material orgânico e o oxigênio usado para oxidar o material inorgânico. O oxigênio dissolvido é medido inicialmente e após a incubação, durante 5 dias <sup>[53]</sup>.

São preparadas inicialmente soluções contendo MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> e uma solução tampão que são posteriormente adicionadas à água de diluição e colocadas a arejar durante um período de 12 horas para garantir a saturação de oxigênio.

Para a preparação do inóculo é feita uma solução com terra de jardim e água, faz-se a sua decantação e remove-se o sobrenadante.

De modo às bactérias terem oxigênio necessário e assim evitar a degradação da matéria orgânica anaerobiamente o volume de amostra a ser testada tem de ser bem prevista para que a concentração de poluente não leve a que a concentração final de oxigênio decaia para valores abaixo de 2 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

Na realização de CBO<sub>5</sub> são feitos três brancos contendo o inóculo e a água de diluição que contém as soluções. Nestes brancos é esperado um consumo de oxigênio proveniente da presença do inóculo (respiração endógena). As preparações contendo a amostra são feitas em erlenmeyer de 300 ml, que contém o inóculo, a água de diluição com as soluções e a amostra. Cada amostra é feita em triplicado com diferentes volumes de amostra. Os erlenmeyer são incubados durante 5 dias a 20°C numa estufa. É medido o oxigênio dissolvido inicial (OD<sub>i</sub>) e ao fim de cinco dias é medido o oxigênio dissolvido final (OD<sub>f</sub>) utilizando um aparelho automático de medição de oxigênio dissolvido <sup>[53]</sup>.

$$CBO_5 = \frac{(OD_i - OD_f) - (OD_i - OD_f)_B}{\frac{V_S}{V}} \quad (11)$$

### III.3.2 Biodegradabilidade do Efluente

Os testes de biodegradabilidade permitem apurar se o processo pode ser tratado por via biológica, usando lamas ativadas. Estes testes consistem na análise de parâmetros como a carência bioquímica de oxigênio (CBO), carência química de oxigênio (CQO) e carbono orgânico dissolvido. A biodegradabilidade do efluente é dada pela razão <sup>[53]</sup>:

$$\text{Biodegradabilidade} = \frac{CBO_5}{CQO} \quad (12)$$

Esta razão é uma aproximação do índice de proporção de substâncias orgânicas presentes na água residual que são biodegradáveis sob condições aeróbias durante um determinado período de tempo <sup>[55]</sup>. Quando a razão é superior a 0,4 a amostra é considerada biodegradável <sup>[56]</sup>.

## IV. Resultados e Discussão

### IV.1 Caracterização do Efluente Bruto

O efluente bruto usado para estudo na presente tese é um lixiviado proveniente da Recivalongo, situada na cidade de Valongo. A Recivalongo centra-se na valorização de resíduos não perigosos e melhora a gestão e utilização da unidade de confinamento preocupando-se com a segurança da população envolvente e do meio ambiente. O lixiviado apresenta uma cor negra escura, sendo que as suas características variaram ao longo do trabalho, uma vez que foram feitas várias recolhas ao longo do estágio com condições meteorológicas diferentes. As suas propriedades físicas e químicas médias encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Valor médio das propriedades físico-químicas do lixiviado em estudo.

Parâmetros	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	2026,2 ± 243,1
Fósforo total [mg.L <sup>-1</sup> ]	23,1 ± 3,5
Azoto [mg.L <sup>-1</sup> ]	301,8 ± 45,3
pH	7,9 ± 1,6
Oxigénio dissolvido [mg.L <sup>-1</sup> ]	0,7 ± 0,1
Turbidez [NTU]	191,2 ± 3,8
CBO <sub>5</sub> [mg.L <sup>-1</sup> ]	458,6 ± 183,5
Biodegradabilidade (CBO <sub>5</sub> /CQO) [mg.L <sup>-1</sup> ]	0,23
TSS [g.L <sup>-1</sup> ]	0,24 ± 0,05
TDS [g.L <sup>-1</sup> ]	4,97 ± 0,89

Um lixiviado é caracterizado por apresentar grandes quantidades de matéria orgânica, amoníaco, metais pesados e materiais tóxicos sendo que as suas características variam de acordo com a idade do resíduo, condições climáticas, composição de resíduos, projeto do aterro e prática operacional. A escolha do tipo de tratamento de um lixiviado é feita avaliando a idade do aterro, pela sua relação CBO<sub>5</sub>/CQO. Esta razão diminui rapidamente com a idade do aterro devido à libertação de grandes moléculas de orgânicos recalcitrantes dos resíduos sólidos. Consequentemente, o lixiviado maduro é caracterizado por baixa razão CBO<sub>5</sub>/CQO e consequentemente alto NH<sub>3</sub>-N <sup>[13]</sup>. O lixiviado em causa é caracterizado como intermédio com idade entre 5 a 10 anos, sendo normalmente caracterizado por cargas substanciais de CQO recalcitrante e ácidos gordos voláteis <sup>[13][15]</sup>.

## IV.2 Processos de Pré-tratamento

Geralmente 65% a 90% da matéria orgânica presente nas águas residuais são colóides ou partículas que podem ser reduzidos através de um pré-tratamento feito à água residual não tratada. Posto isto, têm sido aperfeiçoadas técnicas para melhorar a eficiência dos processos de tratamento primário com o objetivo de reduzir custos no processo secundário eliminando o tratamento biológico quando possível e também reduzindo o caudal a tratar nas unidades de tratamento secundário <sup>[57]</sup>.

Para remover ou reduzir a concentração dos diversos poluentes em lixiviados de aterro os processos biológicos são os menos dispendiosos, contudo, não são suficientemente eficazes quando usados como único tratamento. Assim sendo, são aplicados métodos de pré-tratamento, geralmente processos físico-químicos, para reduzir o teor de CQO das águas residuais até ao valor permitido para descarga direta ou indireta através da mineralização de poluentes recalcitrantes (ou seja, a sua transformação a dióxido de carbono). É aumentada a biodegradabilidade (CBO<sub>5</sub>/CQO) dos efluentes bem como a remoção de alguns nutrientes como azoto com o objetivo de ser aplicado posteriormente tratamento biológico <sup>[45]</sup>. Estes tratamentos físico-químicos incluem precipitação química, coagulação-floculação, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Entre estes métodos a coagulação-floculação e oxidação de Fenton são os mais comumente usados devido a uma melhor relação custo/benefício, de fácil aplicação e poderem também ser muitas vezes integrados com outros processos <sup>[33]</sup>. O presente estudo integra processos de coagulação-floculação e oxidação de Fenton (Figura 1) e estuda a sua eficiência de modo a proporcionar a depuração de um efluente lixiviado de aterro, de forma a atingir um esquema de tratamento exequível para ser implementado industrialmente.

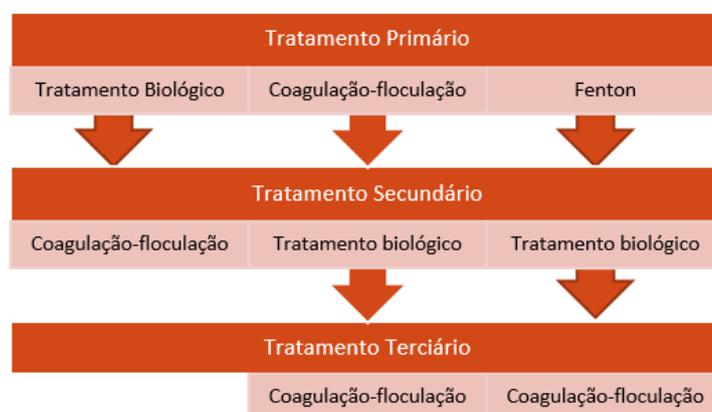


Figura 1 - Diferentes esquemas de integração de tratamentos realizados no presente estudo.

#### IV.2.1 Otimização do Processo de Coagulação-Floculação

De forma a avaliar a eficiência do processo de coagulação-floculação, foram testados dois coagulantes distintos, o policloreto de alumínio (PAX 18 Kemira) [58] e o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), coagulantes frequentemente usados para este tipo de tratamento e dois tipos de floculante, FC58 (catiônico) e AS01 (aniônico) fornecidos pela Adventech [57].

##### IV.2.1.1 Efeito do pH na Coagulação

Para proporcionar uma favorável remoção de matéria orgânica, o pH deve ser ajustado para a gama ótima [58]. Os ensaios iniciaram-se com a otimização do pH de modo a apurar qual o valor que permitia uma maior eficiência para cada tipo de coagulante usado. Os valores de pH testados foram 6, 7, 8, 9 e 10 sendo que a concentração de coagulante utilizada foi a mesma em todos os ensaios  $1 \text{ mL.L}^{-1}$  [58]. Os resultados do estudo que mostra o efeito do pH sobre as eficiências de remoção de CQO, turbidez e sólidos suspensos totais do efluente quando o PAX e o  $\text{FeCl}_3$  são usados como coagulante são apresentados na Figura 2.

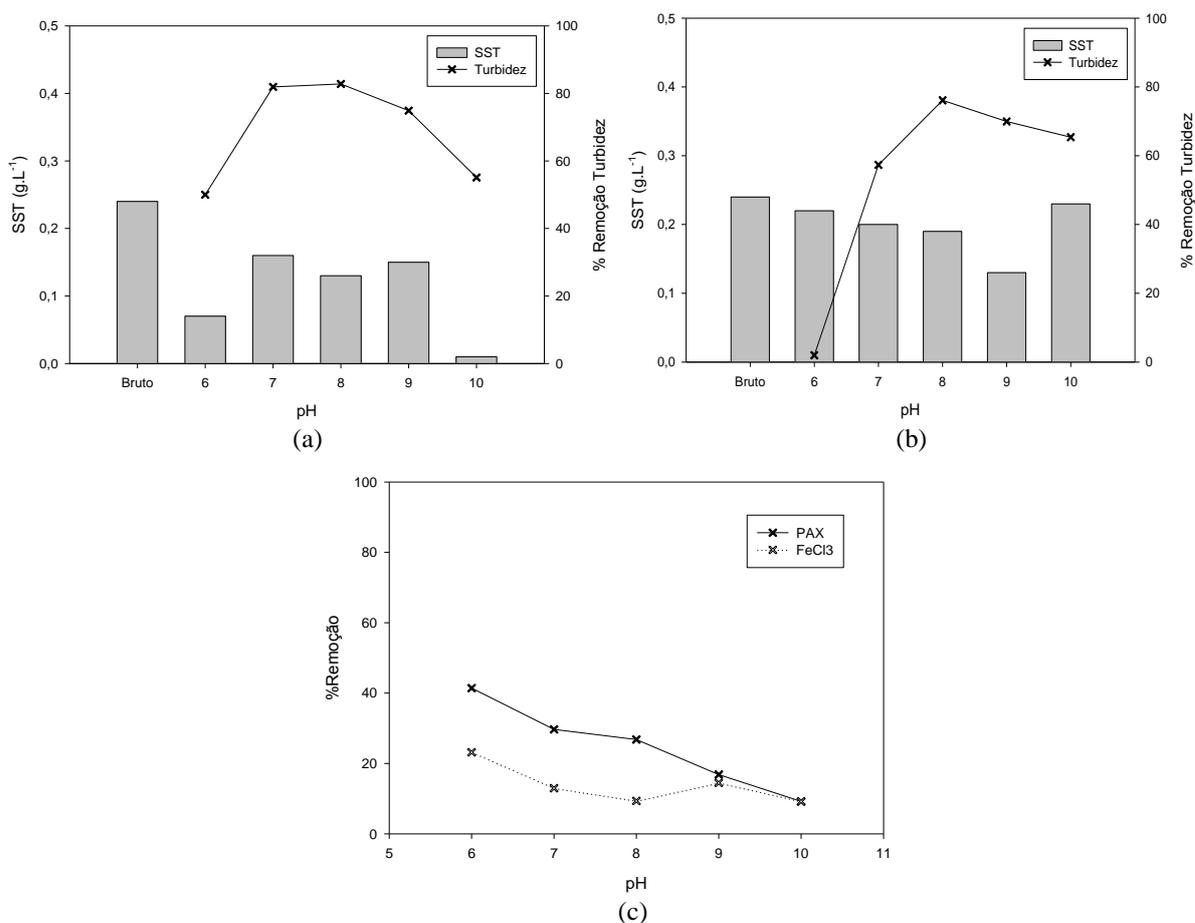


Figura 2 - Efeito do pH na remoção de (a) SST e turbidez para o coagulante PAX. (b) SST e turbidez para o coagulante  $\text{FeCl}_3$ . (c) CQO para os coagulantes PAX e  $\text{FeCl}_3$ .

Como se pode observar, para os ensaios onde foi utilizado o coagulante PAX, com o aumento do pH de 6 para 10, houve um decréscimo na eficiência de remoção de CQO de 41,41% para 9,22%. Quando o pH aumenta de 6 para 8 existe um aumento da eficiência de remoção de turbidez de 50% para 82,81%, sendo que para valores mais elevados de pH esta eficiência decresce até aos 55,12% para pH 10. O valor de pH em que se verifica maior remoção de sólidos suspensos é para pH 10, sendo que para pH 7 se obteve uma menor percentagem de remoção.

No caso do  $\text{FeCl}_3$ , quando o pH aumenta de 6 para 8, a eficiência de remoção de CQO diminuiu de 23,19% para 9,36% sendo que para pH 9 há um aumento da eficiência para 14,49% e a pH 10 volta novamente a diminuir obtendo-se uma remoção de CQO de 9,18%. Em relação à turbidez, quando o pH aumenta de 6 para 8 existe um aumento da eficiência de remoção de 2% para 76,12%, sendo que para valores mais elevados de pH esta eficiência diminui até aos 65,38% para pH 10. O valor de pH em que se verifica maior remoção de sólidos suspensos é a pH 9, sendo que para pH 10 se obteve uma menor percentagem de remoção.

Este estudo de pH é importante na medida em que este parâmetro no processo de coagulação controla as espécies de hidrólise. Uma vez que analisando as eficiências de remoção de CQO se verifica que o melhor resultado, em ambos os casos, foi a pH 6, é possível concluir que ao adicionar os referidos coagulantes, compostos por alumínio (policloreto de alumínio) e ferro (cloreto férrico) se formam várias espécies de hidrólise solúveis. Estas espécies de hidrólise apresentam cargas positivas a pH baixo (menor que 6) e cargas negativas a pH elevado. A espécie de hidrólise carregada positivamente pode absorver na superfície de partículas coloidais e destabilizar as partículas coloidais estáveis. Este mecanismo designa-se por neutralização de carga e aumenta a capacidade de remoção de matéria orgânica <sup>[58]</sup>, tal como acontece a pH 6. Muitos produtos de hidrólise são catiónicos e podem interagir fortemente com colóides negativos o que leva à desmineralização e coagulação sob certas condições de pH e concentração. Quando usada concentração excessiva ocorre reversão de carga e re-estabilização de colóides <sup>[58]</sup>.

Quando é adicionada uma concentração de coagulante suficientemente elevada forma-se um precipitado de alumínio ou hidróxido férrico que arrasta as partículas coloidais da suspensão. Este mecanismo designa-se por coagulação sweep-floc e verifica-se a valores de pH elevado <sup>[28]</sup>.

Estes valores de remoção de CQO deve-se ao facto de o pH da água durante a coagulação ter grande influência na eficácia da coagulação para remoção do teor orgânico que

é facilitado em condições ligeiramente ácidas. A estabilidade dos agregados coloidais resulta de forças intermoleculares que mantêm as partículas em suspensão. Estes poluentes não podem aglomerar-se a menos que o pH seja ajustado ao ponto isoelétrico [58].

A partir dos dados da figura 2 é possível observar que a remoção de CQO mais elevada foi obtida a pH 6 com uma concentração definida de coagulante de 1 mL.L<sup>-1</sup> para ambos os coagulantes. Para os restantes valores de pH também foi possível remover CQO, contudo o lixiviado ainda apresentou uma cor escura e matéria orgânica em suspensão.

#### IV.2.1.2 Efeito da Concentração de Coagulante

Para o melhor valor de pH foram testados diferentes valores de concentração (0.25, 0.1, 0.5, 1.0 e 1.5 mL.L<sup>-1</sup>) [59] para cada tipo de coagulante, PAX e o FeCl<sub>3</sub>. Foram analisadas as eficiências de remoção de CQO, turbidez e sólidos suspensos totais para cada concentração e tipo de coagulante para apurar a que melhor se adequa ao tratamento do lixiviado em estudo. Os resultados encontram-se na Figura 3.

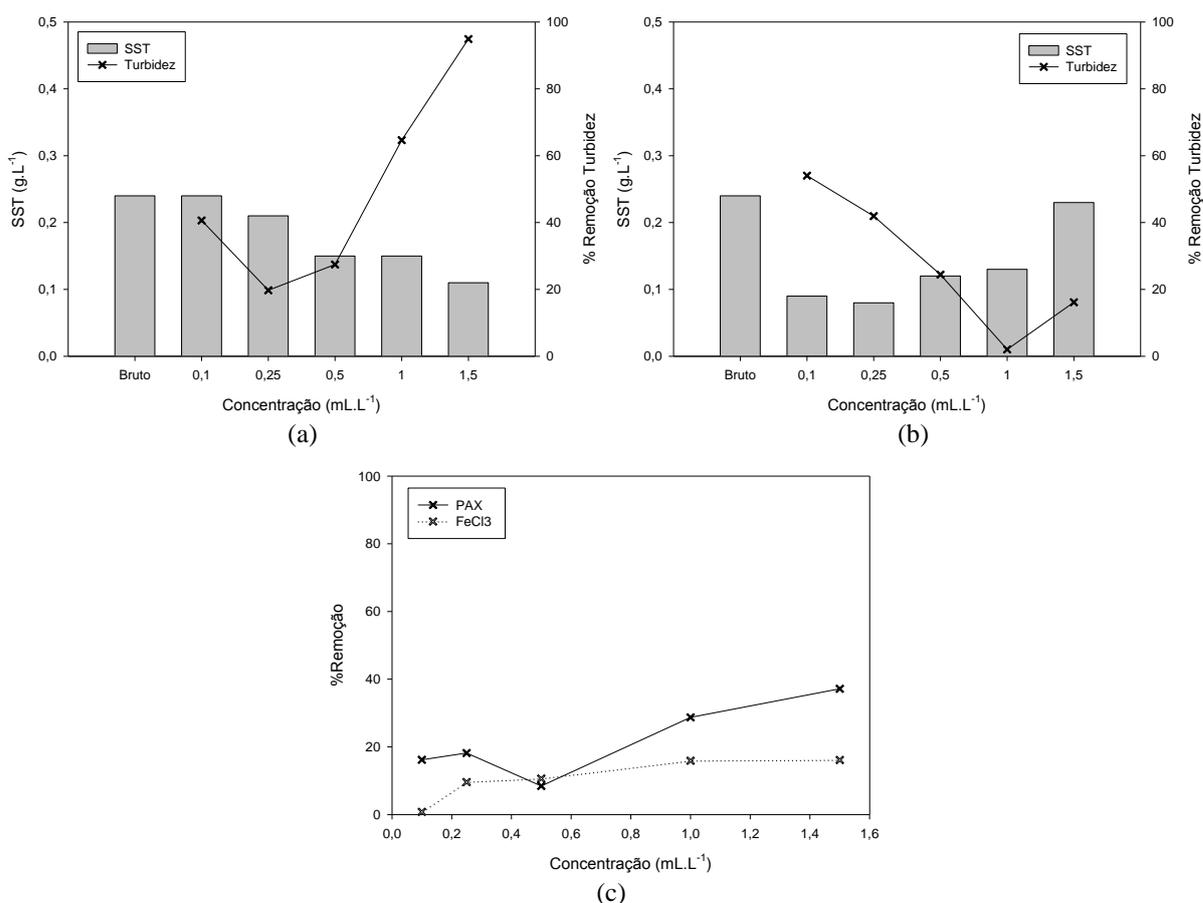


Figura 3 - Efeito de diferentes concentrações a pH 6 de coagulante (a) PAX na remoção de SST e turbidez. (b) FeCl<sub>3</sub> na remoção de SST e turbidez. (c) PAX e FeCl<sub>3</sub> na remoção de CQO.

Para o caso do PAX, nota-se um aumento da remoção de CQO de 0,1 a 0,25 mL.L<sup>-1</sup> e de 0,5 a 1,5 mL.L<sup>-1</sup> de 16,19% a 18,18% e 8,46% a 37,16% respectivamente, sendo que de 0,25 a 0,5 mL.L<sup>-1</sup> ocorre um decréscimo de 18,18% a 8,46%. Em relação à turbidez ocorre um decréscimo na sua remoção de 0,1 a 0,25 mL.L<sup>-1</sup> de 40,62% para 19,74% sendo que a partir de uma concentração de 0,25 mL.L<sup>-1</sup> há um aumento da eficiência de remoção de turbidez até aos 94,92%. Isto acontece devido a altas concentrações de coagulante levarem à formação de hidróxidos metálicos a valores de pH relativamente altos. Este mecanismo designado por coagulação sweep-floc favorece a remoção de turbidez quando sais de metal são adicionados, através da formação de hidróxidos estáveis e do aprisionamento de uma quantidade considerável de colóides dentro da estrutura de rede de hidróxidos [28]. Relativamente aos sólidos suspensos verifica-se uma maior remoção para uma concentração de 1,5 mL.L<sup>-1</sup> sendo que para uma concentração de 0,1 mL.L<sup>-1</sup> se obteve uma remoção menor.

Para o caso do FeCl<sub>3</sub>, à medida que a sua concentração aumenta de 0,1 a 1,5 mL.L<sup>-1</sup> existe um aumento da remoção de CQO de 0,82% para 16,12% respectivamente. Em relação à turbidez ocorre um decréscimo na eficiência de remoção entre 0,1 e 1 mL.L<sup>-1</sup> de 54,03% para 2,05% sendo que entre 1 e 1,5 mL.L<sup>-1</sup> há um aumento da eficiência até aos 16,15%. Relativamente aos sólidos suspensos verifica-se uma maior remoção para uma concentração de 0,25 mL.L<sup>-1</sup> sendo que para uma concentração de 1,5 mL.L<sup>-1</sup> se obteve uma remoção menor. Isto deve-se ao facto de o aumento da concentração de cloreto férrico aumentar a super saturação do Fe(OH)<sub>3</sub> o que aumenta a taxa de nucleação e, portanto, a taxa de crescimento do floco. Como resultado, existe uma maior suspensão de flocos e uma remoção de maiores quantidades de CQO devido à disponibilidade de maior área superficial na qual ocorre adsorção da matéria orgânica [58].

Em doses elevadas de coagulantes a pH elevados, são produzidos hidróxidos metálicos e as substâncias orgânicas são removidas por incorporação ou adsorção em flocos de hidróxido [28]. Como consequência da remoção de partículas a turbidez diminui para concentrações de coagulante mais altas até atingir um valor mínimo, e depois aumenta com a adição de coagulante. Isto é chamado de re-estabilização parcial dos sistemas coloidais por adição de excesso de coagulante [60].

A uma concentração de 1,5 mL.L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de CQO foi de 37,16% e de 16,12% que foi aceite como a concentração ótima para o PAX e para o FeCl<sub>3</sub>, respectivamente. No entanto, para uma concentração de 1 mL.L<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de CQO foi de 28,73% e 15,90% para o PAX e para o FeCl<sub>3</sub> respectivamente, o que levam a

remoções semelhantes, e como a economia de reagentes é primordial foi escolhida a concentração de 1 mL.L<sup>-1</sup>.

#### IV.2.1.3 Efeito da Concentração de Floculante

Tendo sido escolhido o valor de pH e a concentração de coagulante foram testados dois tipos de floculante, FC58 (catiônico) e AS01 (aniônico). A aplicação de floculante após a coagulação aumenta a eficiência de remoção da matéria orgânica, nomeadamente CQO e SST [58]. Foram medidas as eficiências de remoção de CQO, turbidez e SST para cada tipo de floculante. Os resultados encontram-se na Figura 4.

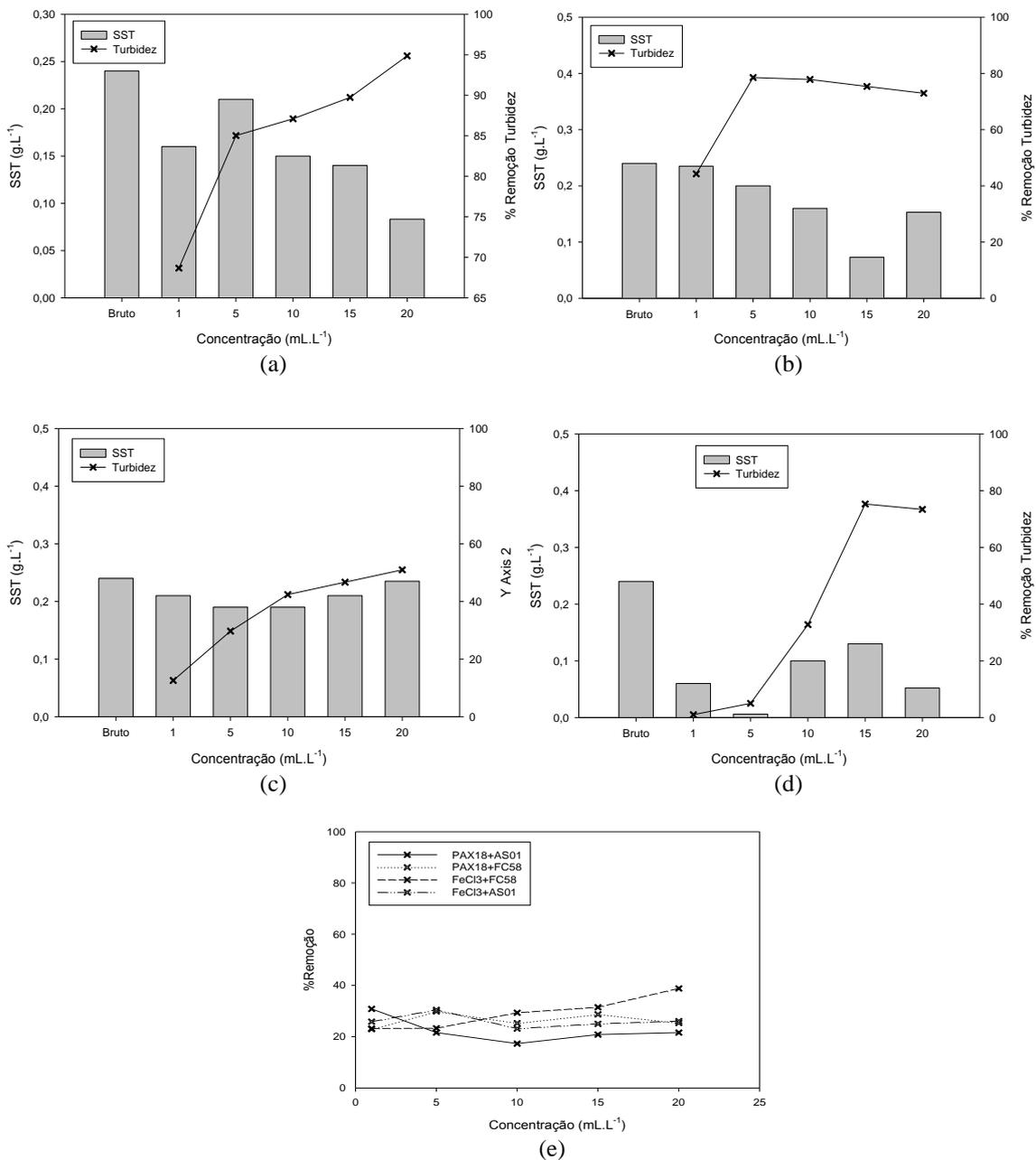


Figura 4 – Efeito de diferentes concentrações de floculantes na remoção de SST e turbidez (a) PAX18+AS01. (b) PAX18+FC58. (c) FeCl<sub>3</sub>+AS01. (d) FeCl<sub>3</sub>+FC58. (e) e na remoção de CQO.

Pode-se verificar que a utilização do floculante AS01 permite remoções de CQO de 30,85% e 30,45%, remoções de turbidez de 94,87% e 50,95% e remoções de sólidos suspensos de 65,29% e 20,83%, quando conjugado com o PAX e com o  $\text{FeCl}_3$ , respetivamente.

A utilização do floculante FC58 permite remoções de CQO de 29,86% e 38,83%, remoções de turbidez de 78,54% e 75,28% e remoções de sólidos suspensos de 69,58% e 97,50% quando conjugado com o PAX e com o  $\text{FeCl}_3$ , respetivamente.

A maior eficiência obtém-se com uma concentração de  $20 \text{ mL.L}^{-1}$  utilizando o floculante FC58 conjugado com o coagulante  $\text{FeCl}_3$ , sendo que se obteve uma remoção de CQO de 38,83% e de turbidez de 73,41% sendo assim o ótimo no que se refere à remoção de matéria orgânica e de turbidez do efluente. Ao usar-se este coagulante tem-se a vantagem do custo dos compostos de ferro ser frequentemente menor do que compostos com alumínio e, além disso, o cloreto férrico produz uma boa coagulação quando as condições são muito ácidas comparativamente com compostos de alumínio. Como desvantagem tem-se que os compostos de ferro são geralmente corrosivos e têm dificuldades de dissolução e a sua utilização pode resultar numa concentração de ferro solúvel elevada nos efluentes [58].

#### IV.2.2 Otimização do Processo de Oxidação de Fenton

Os principais parâmetros que afetam a eficiência do processo de Fenton são o pH e a razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  que normalmente é específica para cada tipo de poluentes bem como as concentrações de catalisador e/ou oxidante [46]. A oxidação de Fenton remove a maioria dos orgânicos a condições normais de pressão e temperatura. Proporções mais altas de peróxido de hidrogénio para substrato resultam em degradação de substrato mais extensa, enquanto que maiores concentrações de iões de ferro produzem taxas mais rápidas sendo o pH ideal descrito para o processo de Fenton de aproximadamente 3 [51].

A aplicação do processo de oxidação de Fenton envolve quatro etapas: ajuste de pH, oxidação (onde se removem as substâncias orgânicas refratárias), neutralização e coagulação/precipitação. A precipitação facilita a separação de materiais em suspensão no efluente e a coagulação remove grande parte de CQO com a formação de complexos hidroxos ferrosos [61]. No entanto, este processo não garante que a água tratada resultante possa ser descarregada nos recursos hídricos naturais sendo que o seu principal objetivo é aumentar a biodegradabilidade do efluente para posteriormente ser possível a depuração biológica aeróbia [51].

Um dos efeitos a considerar neste processo é a diminuição de pH no início da reação. O pH relaciona-se com a carga de ferro, uma vez que maior quantidade de ferro promove maior variação de pH. Durante o processo de oxidação, o pH diminui quando o sulfato de ferro é adicionado e de seguida ocorre uma redução maior com a adição de peróxido de hidrogénio. Também contribui para a redução do pH durante o processo de oxidação a transformação de uma ampla gama de material orgânico em compostos intermediários, como ácidos orgânicos e/ou iões de hidrogénio formados pelas reações redox durante a oxidação.

O procedimento de oxidação foi realizado com as seguintes etapas: o pH foi ajustado para o valor de 3 pela adição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%). A reação foi considerada terminada após quatro horas com a adição de hidróxido de sódio (NaOH 3M) o que significa que a reação entre o ferro e o peróxido de hidrogénio com a produção do radical hidroxilo terminou ao fim de quatro horas <sup>[51][62]</sup>. No entanto, tempos de reação superiores a 2 horas de operação, levam a um aumento de extensão de tratamento das águas residuais de apenas aproximadamente 10%.

Os ensaios iniciais foram realizados com a razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  (razão mássica) de 1, 2, 5, 7,5 e 10 para limitar a quantidade de ferro e também minimizar a quantidade de peróxido de hidrogénio. Apesar de a degradação dos poluentes aumentar com o aumento de  $\text{Fe}^{2+}$ , esta variação da concentração de ferro não foi feita uma vez que concentrações excessivas contribuem para o aumento de sólidos dissolvidos totais <sup>[60]</sup>. O ferro e o peróxido de hidrogénio são os dois principais produtos químicos que determinam os custos de operação como também a sua eficácia <sup>[46]</sup>.

A oxidação de Fenton permite aumentar a remoção de CQO, SST e turbidez em pelo menos 47,83%, 16,17% e 91,92%, respetivamente. Em termos de biodegradabilidade é possível uma melhoria de 0,19 para 0,33.

#### IV.2.2.1 Efeito do pH

O pH afeta a atividade tanto do oxidante como do substrato, a especiação do ferro e a decomposição do peróxido de hidrogénio <sup>[46]</sup>. De modo a selecionar o pH ótimo foram testados diferentes valores com a razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  de 1 e mediram-se os correspondentes valores de CQO e biodegradabilidade ( $\text{CBO}_5/\text{CQO}$ ) que se encontram na Figura 5.

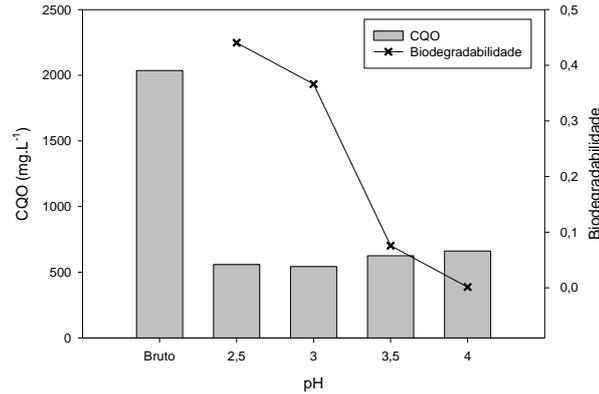


Figura 5 - Valores de CQO e biodegradabilidade para diferentes valores de pH.

Pode-se verificar que à medida que o pH aumenta de 2,5 para 4 há um decréscimo na biodegradabilidade de 0,44 para 0,001 e um aumento no valor de CQO de 558 para 661 mg.L<sup>-1</sup>. Contudo verifica-se um decréscimo no valor de CQO obtido (542 mg.L<sup>-1</sup>) quando pH 3, sendo este o valor escolhido. Além de levar à obtenção de um efluente com menor valor de CQO, para valores de pH baixos existem associados custos acrescidos de reagentes (ácido sulfúrico) e maior propensão a problemas relacionados com o equipamento devido à corrosão.

Para valores mais baixos de pH (abaixo de 3) verificou-se um aumento no valor de CQO. Nestas condições são formados ácidos orgânicos como subprodutos da degradação dos compostos poluentes que favorecem a formação de espécies complexas de ferro, que reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogénio. Além disso, o peróxido de hidrogénio é solvatado na presença de altas concentrações do ião H<sup>+</sup>, produzindo um ião peroxona estável que reduz a reatividade com o ião ferroso reduzindo a extensão da oxidação. O ião peroxona leva a um comportamento eletrolítico por parte do peróxido de hidrogénio, melhorando a sua estabilidade e reduzindo substancialmente a reatividade com iões ferrosos<sup>[51]</sup>. Além disso, um pH extremamente baixo pode inibir a reação entre Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As razões para esta inibição podem ser explicadas pela decomposição do peróxido de hidrogénio e pela desativação de um catalisador ferroso com a formação de complexos de hidróxido férrico levando a uma redução do radical HO<sup>•</sup><sup>[61]</sup>.

#### IV.2.2.2 Efeito da Razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>]

Os ensaios envolveram testes com rácios [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] de 1, 2, 5, 7,5 e 10. Na Figura 6 estão representados os valores de CQO e de biodegradabilidade obtidos no final da reação em função dos diferentes rácios.

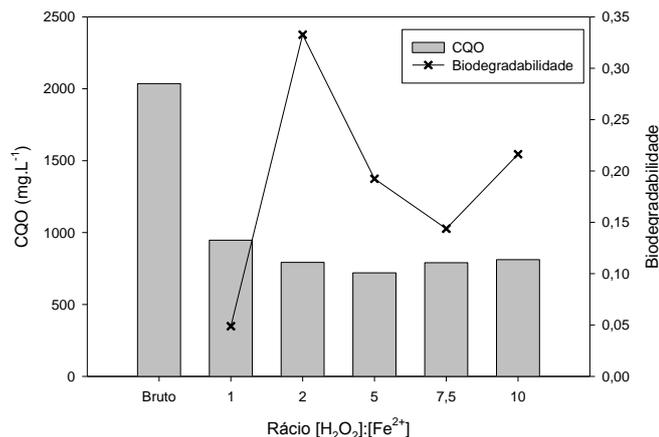


Figura 6 - Efeito de diferentes rácios  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$  a pH 3 e respetivos valores de CQO e biodegradabilidade.

Pela análise da Figura 6 verifica-se que para obter uma maior eficiência na remoção de CQO a razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$  a aplicar é de 5 (com 64,64% de remoção de CQO), contudo, sendo este um processo para aumentar a biodegradabilidade, a razão escolhida é de 1:2 (passando biodegradabilidade de 0,19 para 0,33). Pode-se observar que existe um aumento na biodegradabilidade do efluente nos dois primeiros rácios (de 0,05 para 0,33), mas para rácios maiores a biodegradabilidade é menor. Este é um exemplo clássico do efeito Scavenger do peróxido de hidrogénio porque além da menor remoção de CQO também ocorreu diminuição da biodegradabilidade.

Este resultado deve-se ao facto da taxa de reação de Fenton tender a aumentar quando aumenta a concentração de peróxido de hidrogénio. Existe, no entanto, um limite para a concentração de peróxido, acima do qual o desempenho do processo não melhora e pode até mesmo piorar pelo efeito Scavenger<sup>[51]</sup>. O efeito Scavenger do peróxido de hidrogénio em relação aos radicais hidroxilo pode ser diminuído mantendo a sua concentração baixa. Isto pode ser conseguido adicionando periodicamente peróxido de hidrogénio ao reator de Fenton, diminuindo o desperdício de oxidante durante o processo, promovendo assim uma maior taxa de oxidação e aumento da eficiência do processo.

A melhoria da biodegradabilidade pode ser atribuída à presença de subprodutos de oxidação com pequenos pesos moleculares e, portanto, mais facilmente biodegradáveis e/ou a redução do efeito de toxicidade de alguns compostos orgânicos devido à sua degradação<sup>[51]</sup>. Também se observa que para a mesma concentração de ferro, uma maior quantidade de peróxido de hidrogénio promove uma diminuição da biodegradabilidade, o que mostra que existe um aumento da mineralização em vez da formação de produtos biodegradáveis, ou além disso, as espécies biodegradáveis formadas são oxidadas posteriormente<sup>[46]</sup>.

Quando se utiliza uma concentração de peróxido de hidrogénio mais alta para a mesma carga de ferro, uma pequena quantidade de lamas de ferro são produzidas. A coagulação química prevalece em proporções baixas, enquanto relações maiores promovem a oxidação química e consequente redução do volume de lamas.

Para um melhor consumo dos reagentes usados é apropriado otimizar o tempo de reação [46]. Os dados relativos a estes ensaios estão representados na Figura 7.

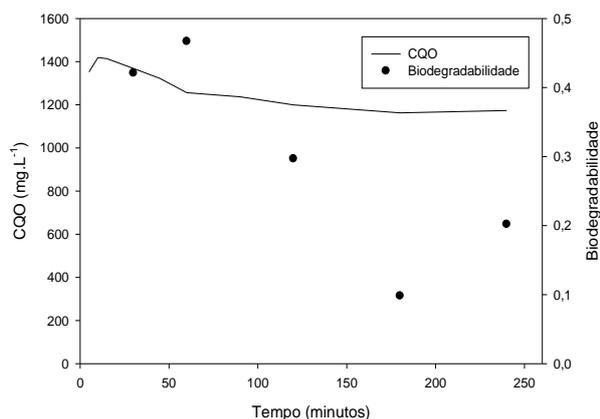


Figura 7 - Valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo de reação.

A partir do gráfico da Figura 7 é possível concluir que o valor de CQO diminui ao longo do tempo. Contudo a nível da biodegradabilidade verifica-se um aumento inicial para 0,47 aos 60 min devido à oxidação de material orgânico não biodegradável em material biologicamente degradável, descendo para os 0,09 aos 180 min devido ao reduzido número de compostos que podem ser degradados por via biológica e subindo para 0,2 aos 240 min. O valor de CQO diminui uma vez que está a existir degradação por via química da matéria orgânica ao longo do tempo. Desta maneira para aplicação deste processo físico-químico como pré tratamento foi utilizada a razão [1]:[2] com 60 minutos de reação.

### IV.3 Estudo do Processo de Lamas Ativadas

#### IV.3.1 Processo Integrado Biológico

Uma das vias de depuração do lixiviado testado envolveu um sistema de tratamento biológico aeróbio sem pré-tratamento. Efectuou-se inicialmente a alimentação ao reator com base num tempo de retenção hidráulico de 100 dias, passando-se posteriormente para 40 dias e, por fim, 20 dias. Deram-se os ensaios por terminados, quando os perfis de remoção se deram por estáveis.

No final foi aplicado um tratamento de coagulação-floculação como pós-tratamento, que se encontra descrito na secção IV.4.

#### IV.3.1.1 Tempo de retenção hidráulico de 100 dias

Foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO, azoto e fósforo representados na Figura 8, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 9,  $CBO_5$  (feito semanalmente) representado na Figura 10. Foram ainda monitorizados o pH e oxigénio cujos resultados estão presentes na Figura 11.

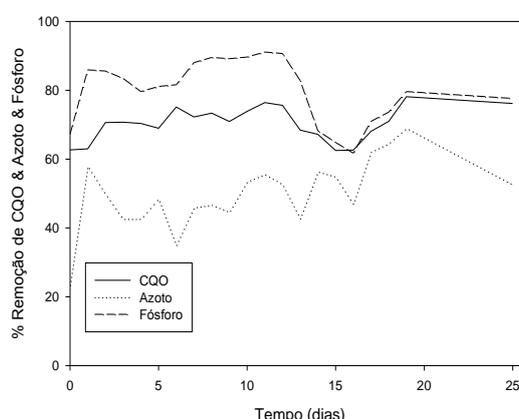


Figura 8 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Através da Figura 8, é possível verificar remoções de CQO, azoto e fósforo até cerca de 76%, 69% e 91%, respetivamente. Inicialmente ocorreu uma adaptação dos microorganismos ao meio sendo que a partir do dia 2 se começa a verificar alguma estabilidade nas eficiências de remoção de CQO, azoto e fósforo de 70,63%, 49,83% e 85,56%, respetivamente. Após este dia ocorreu depuração até ao dia 13, sendo que após este tempo, a eficiência de remoção de CQO e fósforo decaiu até 68,41% e 82,84% respetivamente. Pode ter ocorrido destabilização microbiana no reator e saturação das lammas. No dia 15 foi adicionado coagulante de forma a melhorar as condições operatórias do reator, nomeadamente na compactação e diminuição do volume de lammas em 30 minutos e aglomeração da população microbiana com clarificação do meio e diminuição de SST. Após isto as eficiências de remoção continuaram a aumentar, sendo que, no entanto, a eficiência de remoção do azoto diminuiu.

Na Figura 9 estão representados os resultados obtidos para os SST, SDT e turbidez.

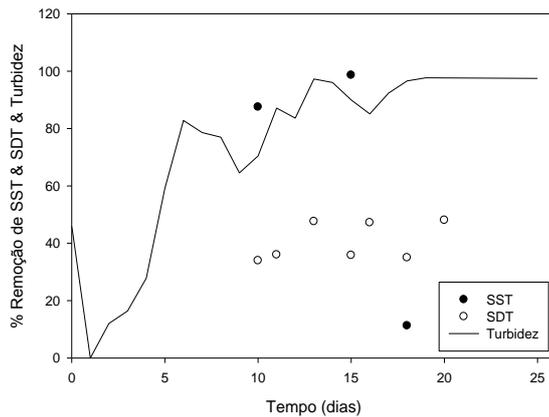


Figura 9 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Através da Figura 9, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez aumentou ligeiramente ao longo do tempo chegando a cerca de 97,69% no dia 19, sendo que até ao dia 2 foi quando ocorreu o período de adaptação. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve também um aumento nas eficiências de remoção chegando até aos 99% no dia 17, devida à assimilação por parte dos microorganismos de partículas suspensas, e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 48% no dia 22.

Na figura 10 estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade.

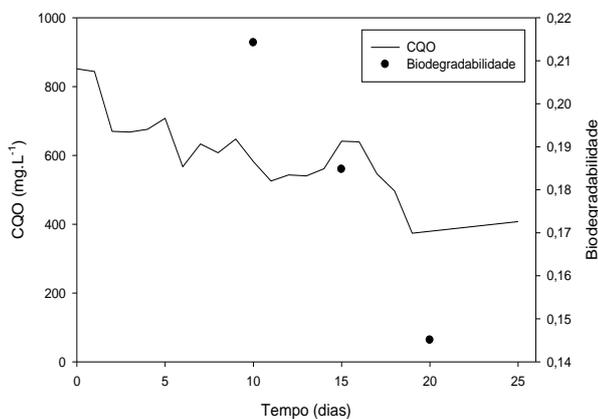


Figura 10 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Pela análise da Figura 10 é possível observar uma ligeira diminuição no valor de CQO desde 851,50 mg.L<sup>-1</sup> até estabilizar a um valor de 407,70 mg.L<sup>-1</sup> uma vez que as moléculas orgânicas estão a ser degradadas ao longo do tempo. Do mesmo modo, o valor de CBO<sub>5</sub> também diminui e conseqüentemente diminui a biodegradabilidade de 0,21 para 0,15 devido a estar a ser aplicado tratamento biológico que vai consumir tudo o que é biodegradável. Esta

figura mostra uma adaptação dos microorganismos com consequente aumento das eficiências de remoção quer de CQO como de CBO<sub>5</sub>.

Na Figura 11 estão representados os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

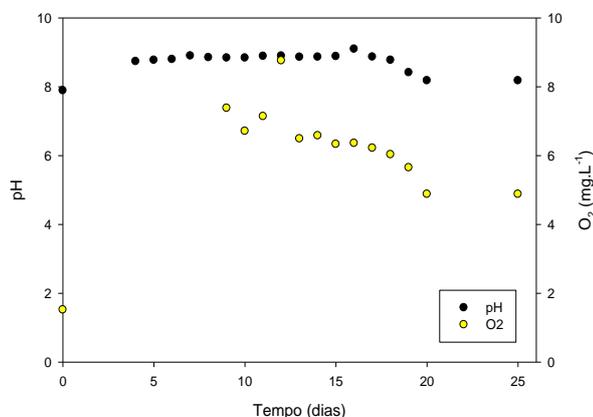


Figura 11 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Através da Figura 11 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigénio ao longo do tempo. O valor de oxigénio situa-se entre 5 e 8 mg.L<sup>-1</sup>, e o valor de pH foi aproximadamente constante, uma vez que não se verificam grandes alterações.

A medição de oxigénio é importante na medida que permite dosear a quantidade fornecida e deste modo não introduzir oxigénio em excesso ou em falta. A quantidade média de oxigénio dissolvido é de 6,36 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### IV.3.1.2 Tempo de retenção hidráulico de 40 dias

Após se concluir o passo anterior foi alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de 750 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO, azoto e fósforo representados na Figura 12, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 13, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na figura 14 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 15. A contagem dos dias foi contínua a partir do subcapítulo anterior.

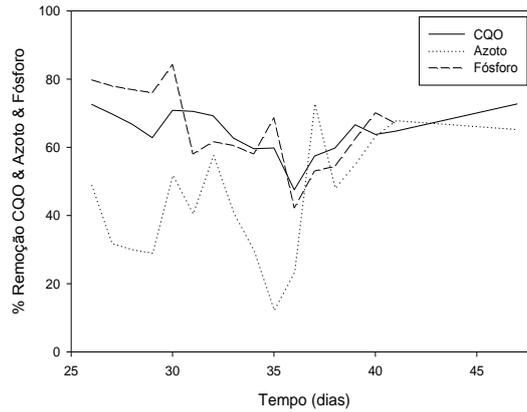


Figura 12 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 12 é possível verificar que foram obtidas remoções de CQO, azoto e fósforo até cerca de 73,0%, 73,0% e 84,0% nos dias 26, 37 e 30, respectivamente. Inicialmente ocorreu uma adaptação dos microorganismos ao aumento da carga orgânica face à carga anterior até ao dia 29, sendo que a partir deste dia começa a existir remoção de CQO, azoto e fósforo, o que leva a admitir que está a haver depuração do efluente introduzido. A partir do dia 32 verifica-se uma diminuição da eficiência de remoção de CQO (chegando aos 47,5%) e de nutrientes, podendo ter ocorrido destabilização microbiana no reator. Após o dia 37 todas as eficiências continuaram a aumentar, obtendo-se 72,7%, 65,3% e 67,0% de remoção de CQO, azoto e fósforo respectivamente ao fim do dia 47.

Na Figura 13 encontram-se as percentagens de remoção de SST, SDT e turbidez ao longo do tempo.

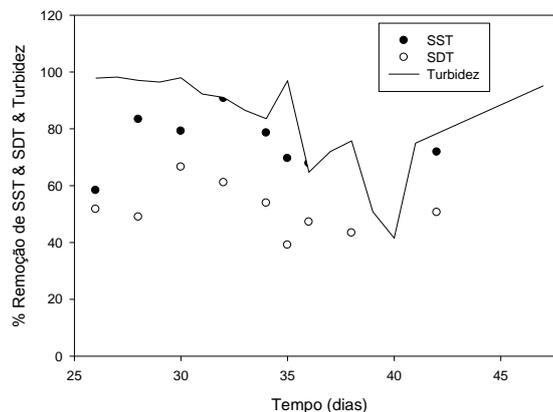


Figura 13 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 13, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez atingiu remoções na ordem dos 98% no dia 27 sendo que foi diminuindo ligeiramente ao longo do tempo chegando a cerca de 42% no dia 40, e após este voltou a aumentar até aos 95% sendo

que até ao dia 2 foi quando ocorreu o período de adaptação. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve eficiências de remoção chegando até aos 91% no dia 32 e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 67% no dia 30.

Na Figura 14 estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

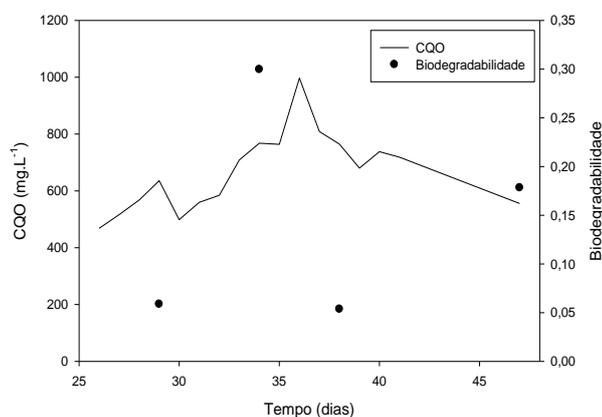


Figura 14 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Pela análise da Figura 14 é possível observar um aumento de CQO até 997,0 mg.L<sup>-1</sup> no dia 36, sendo que a partir deste o valor começa a diminuir, começando a remover-se matéria orgânica, conseguindo-se obter um valor de CQO de 555,5 mg.L<sup>-1</sup> no dia 47. Do mesmo modo, o valor de CBO<sub>5</sub> aumenta até ao dia 34 e conseqüentemente aumenta a biodegradabilidade de 0,06 para 0,30, sendo que após este dia o valor diminui no dia 47 para 0,18 uma vez que é consumida a matéria orgânica biodegradável. Este gráfico mostra uma diminuição da eficiência de remoção até ao dia 36, seguida de um aumento no decorrer do ensaio, mostrando a adaptação dos microorganismos com conseqüente aumento das eficiências de remoção.

Os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo estão representados na Figura 15.

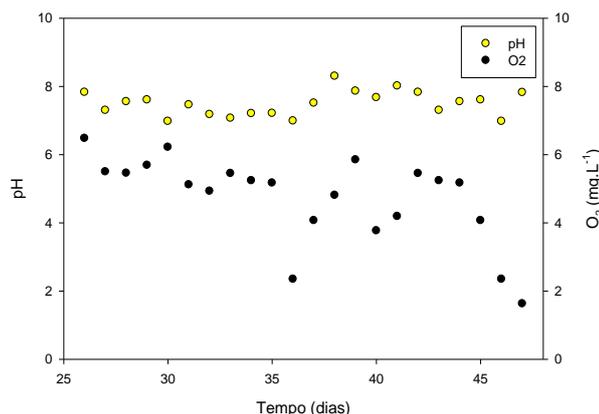


Figura 15 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 15 pode-se analisar o perfil de pH e oxigénio ao longo do tempo. O valor de oxigénio varia podendo dever-se à sua medição em horas diferentes do dia, sendo sempre inferior a 9 mg.L<sup>-1</sup>, valor limite para não se introduzir oxigénio em excesso. O valor de pH situa-se entre 6,98 e 8,30. O valor médio de oxigénio dissolvido é de 5,17 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### IV.3.1.3 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias

Após se concluir o passo anterior foi novamente alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de 1500 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura 16, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 17, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura 18 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 19. A contagem dos dias foi contínua a partir do subcapítulo anterior.

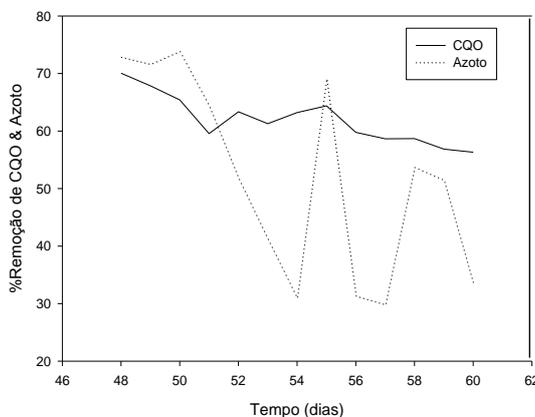


Figura 16 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 16, é possível verificar remoções de CQO de 70% no dia 48 e de azoto de 74% no dia 50. Inicialmente ocorreu uma adaptação dos microrganismos a um novo

aumento de carga orgânica até ao dia 51, sendo que após deste dia é possível observar o início da depuração do efluente devido ao aumento da eficiência de remoção de CQO, com 63,35%. No entanto, este valor vai diminuindo devendo-se ao fator de diluição que se vai perdendo ao longo do tempo obtendo-se a estabilidade no dia 63 com 56,31% de remoção de CQO. O valor de remoção de azoto diminui ao longo do tempo chegando a valores de remoção tão baixos quanto 29,90%, podendo dever-se ao facto de serem necessárias mais condições anóxicas com um período maior sem fornecimento de oxigénio. Os valores obtidos através desta alteração encontram-se no Anexo I.

Na Figura 17 estão representados os valores de SST, SDT e turbidez.

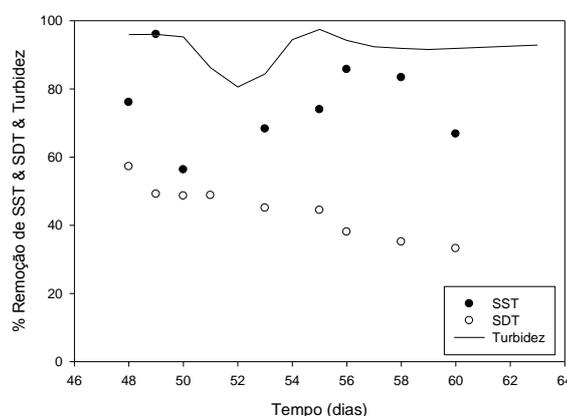


Figura 17 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 17, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez se manteve constante ao longo do tempo chegando a cerca de 97,0% no dia 55, sendo que no dia 52 houve um decaimento na eficiência de 80,6% devido ao facto de a amostra ter algumas lamas mortas à superfície. Relativamente aos sólidos suspensos totais a eficiência de remoção chegou até aos 96,0% no dia 49. Quanto aos sólidos dissolvidos atingiu-se uma remoção de cerca de 57,0% no dia 48.

Na Figura 18 estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

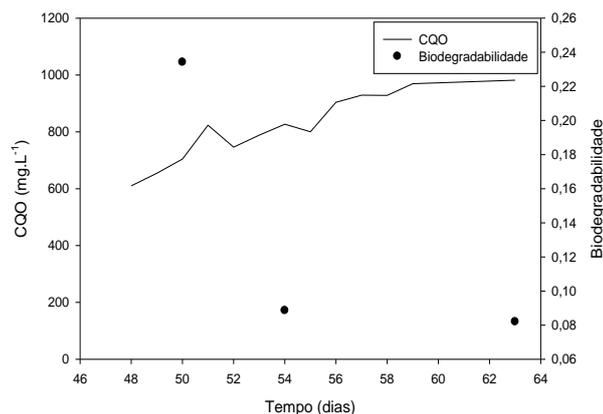


Figura 18 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Pela análise da Figura 18 é possível observar um aumento ao longo do tempo no valor de CQO até 981,7 mg.L<sup>-1</sup> no dia 63 e conseqüentemente uma diminuição no valor de CBO<sub>5</sub>/CQO de 0,23 para 0,08.

Na Figura 19 podem-se analisar os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

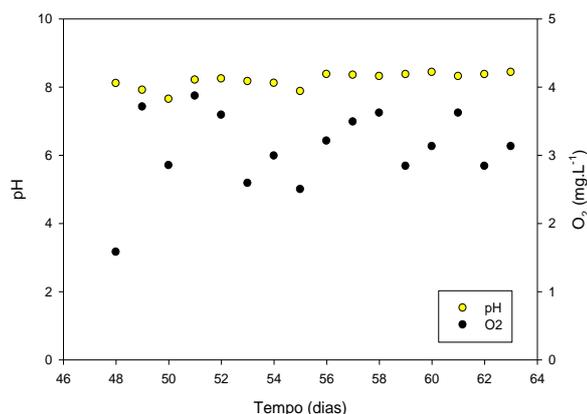


Figura 19 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 19 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigênio ao longo do tempo de modo a verificar se a quantidade fornecida de oxigênio está ou não em excesso. O valor de oxigênio é constante, tal como o de pH em que não se verificam grandes alterações.

A quantidade média de oxigênio dissolvido é de 3,13 mg.L<sup>-1</sup>, que comparado com as Figuras 11 e 15 leva a concluir que existe uma diminuição de oxigênio dissolvido médio quando se diminui o tempo de retenção hidráulico, uma vez que se está a aumentar o caudal de alimentação e conseqüentemente a carga poluente.

### IV.3.2 Análise do Efeito do Pré-tratamento

#### IV.3.2.1 Coagulação-floculação

Um dos modos de depuração do lixiviado foi feito fazendo primeiramente um pré-tratamento com o intuito de converter compostos refratários a compostos biologicamente assimiláveis e só depois fazer a alimentação ao reator com o líquido resultante da coagulação-floculação para nesta fase os microorganismos degradarem a matéria orgânica aerobicamente. Foi feita inicialmente a alimentação ao reator com base num tempo de retenção hidráulico de 100 dias, passando-se posteriormente para 40 dias e, por fim, 20 dias. O efluente adicionado provém de um processo de coagulação/floculação, com coagulante  $\text{FeCl}_3$  em  $1 \text{ mL.L}^{-1}$  a pH 6, adjuvado com floculante FC58, sendo apresentada a caracterização do efluente resultante na Tabela 5. No final foi ainda aplicado um tratamento de coagulação-floculação como pós-tratamento presente no capítulo IV.4.

Tabela 6 - Valor médio das propriedades físico-químicas do efluente com pré-tratamento coagulação-floculação alimentado ao reator biológico.

Parâmetros	
CQO [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]	$1385,5 \pm 166,3$
Fósforo total [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]	$2,8 \pm 0,4$
Azoto [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]	$208,9 \pm 31,3$
pH	$6,4 \pm 1,3$
Oxigénio dissolvido [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]	$3,2 \pm 0,7$
Turbidez [NTU]	$123,5 \pm 2,5$
$\text{CBO}_5$ [ $\text{mg.L}^{-1}$ ]	$146,9 \pm 58,8$
Biodegradabilidade ( $\text{CBO}_5/\text{CQO}$ )	0,11
TSS [ $\text{g.L}^{-1}$ ]	$0,19 \pm 0,04$
TDS [ $\text{g.L}^{-1}$ ]	$8,19 \pm 1,47$

##### IV.3.2.1.1 Tempo de retenção hidráulico de 100 dias

Foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO, azoto e fósforo representados na Figura 20, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 21,  $\text{CBO}_5$  (feito semanalmente) representado na Figura 22 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 23.

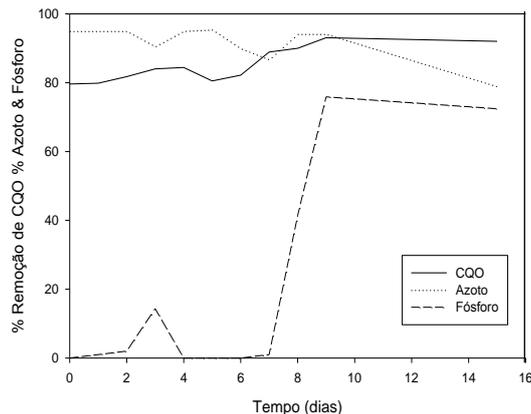


Figura 20 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Através da Figura 20, é possível verificar remoções de CQO, azoto e fósforo até cerca de 93,0% no dia 9, 95,4% no dia 5 e 76,0% no dia 9, respetivamente. Verifica-se uma eficiência de remoção de CQO e azoto constante ao longo do tempo obtendo-se a estabilização no dia 15 com eficiências de remoção de 92,0% e 79,0% respetivamente, sendo que no caso do fósforo só começa a existir remoção a partir do dia 8 com 41,4%. Este facto pode ser devido aos microorganismos começarem a adaptar-se ao excesso de fósforo e deste modo começam a remover este nutriente, caso justificável uma vez que as eficiências de azoto começam a diminuir com este aumento da eficiência de remoção do fósforo.

Através da Figura 21 é possível observar os valores de SST, SDT e turbidez ao longo do tempo.

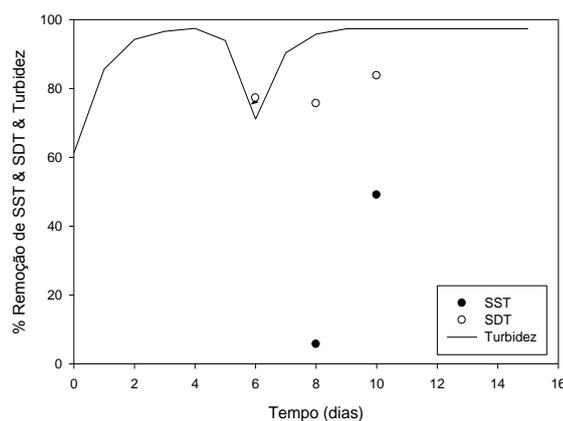


Figura 21 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Através da Figura 21, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez aumentou ligeiramente ao longo do tempo chegando a cerca de 97% no dia 4. No entanto, teve uma queda abrupta no dia 6, podendo estar relacionada com o aparecimento de lamas mortas que

contribuiu para o aumento de sólidos totais e consequente aumento da turbidez. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve eficiências de remoção chegando até aos 88% no dia 5 e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 84% no dia 10. Verifica-se também no dia 8 um decréscimo abrupto na eficiência de remoção de SST que pode ter sido causado por estes serem maioritariamente inorgânicos.

Na Figura 22 encontram-se os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

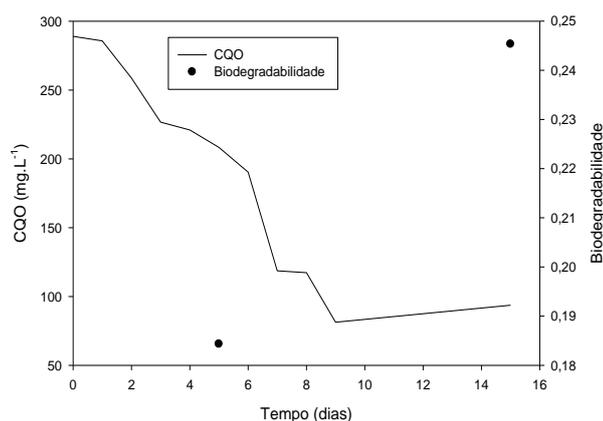


Figura 22 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Pela análise da Figura 22 é possível observar uma fase de adaptação até ao dia 1, sendo que após este dia existe uma diminuição no valor de CQO de 289,0 mg.L<sup>-1</sup> para 93,7 mg.L<sup>-1</sup>, o que implica que as moléculas orgânicas estão a ser degradadas ao longo do tempo. A biodegradabilidade aumenta de 0,18 para 0,25 devido a estar a ser alimentado um caudal com uma maior biodegradabilidade e um menor número de compostos refratários, aumentando assim a biodegradabilidade do efluente a tratar. Este gráfico mostra um aumento na eficiência de remoção de CQO ao longo do ensaio, mostrando uma adaptação dos microorganismos com consequente remoção de CQO.

Os valores de pH e O<sub>2</sub> encontram-se na Figura 23.

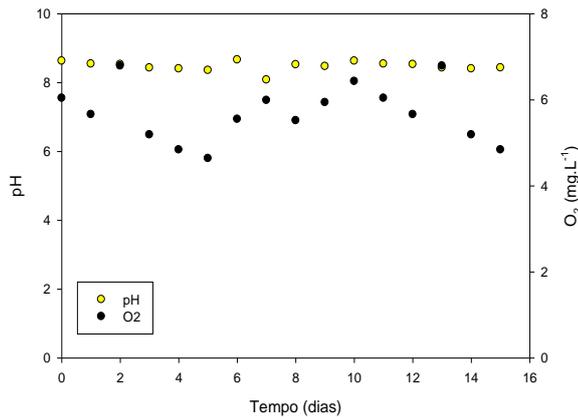


Figura 23 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulica de 100 dias.

Através da figura 23 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigênio ao longo do tempo. O valor tanto de pH como de oxigênio é constante, sendo que não existem grandes alterações nos seus valores. A quantidade média de oxigênio dissolvido é de 5,66 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### IV.3.2.1.2 Tempo de retenção hidráulica de 40 dias

Após se concluir o passo anterior foi alterado o tempo de retenção hidráulica, sendo alimentado ao reator um volume de 750 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO, azoto e fósforo representados na Figura 24, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 25, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura 26 e foi feita a monitorização de pH e oxigênio presentes na Figura 27. A contagem dos dias foi contínua a partir do subcapítulo anterior.

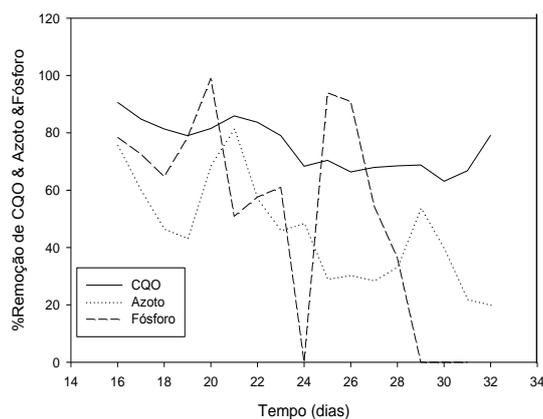


Figura 24 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulica de 40 dias.

Através da Figura 24 é possível verificar remoções de CQO, azoto e fósforo até cerca de 91%, 76% e 94%, respetivamente. Ocorreu, inicialmente, para a CQO e azoto, um período de adaptação até ao dia 19, sendo que após este dia ocorreu redução de ambos os parâmetros.

A eficiência de remoção de CQO foi diminuindo ao longo do tempo uma vez que se aumentou a carga, face ao estudo anterior, sendo que no dia 31 aumentou até aos 67%. O azoto sofreu algumas oscilações sendo que, de um modo geral, diminuiu ao longo do ensaio chegando no dia 32 aos 20%. O fósforo foi o que teve um perfil mais oscilatório obtendo-se remoções de eficiência de 99% no dia 20 e de 0%, caso em que não houve remoção de fósforo, nos dias 10 e a partir do dia 15. As eficiências de remoção de fósforo decaíram bastante, provavelmente devido a destabilização microbiana no reator tendo-se verificado lamas mortas à superfície do reator.

Na Figura 25 encontram-se os valores de SST, SDT e turbidez ao longo do tempo.

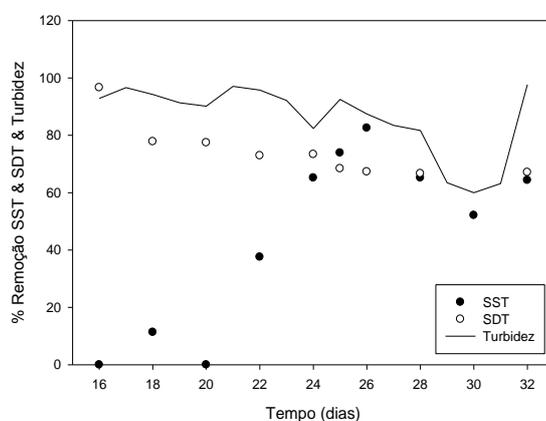


Figura 25 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 25, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez se manteve relativamente constante ao longo do tempo, sendo que a partir do dia 32 ocorreu uma melhoria, tendo-se atingido uma eficiência de cerca de 98%. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve também um aumento nas eficiências de remoção chegando até aos 83% e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 97%.

Os valores de CQO e biodegradabilidade encontram-se na Figura 26.

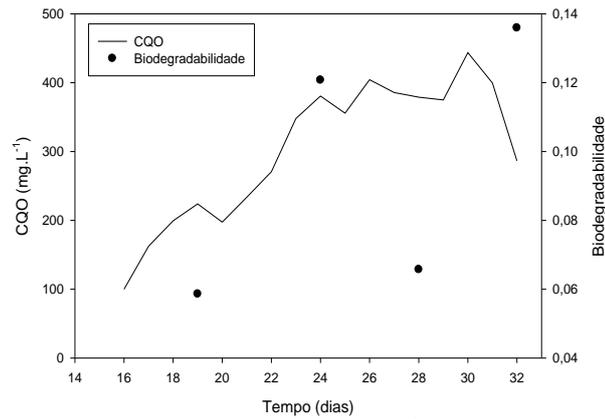


Figura 26 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Pela análise da Figura 26 é possível observar um aumento no valor de CQO até 443,7 mg.L<sup>-1</sup> no dia 30, sendo que, logo após o valor, diminui até os 286,5 mg.L<sup>-1</sup>, devido a ter existido degradação química da matéria orgânica. A CBO<sub>5</sub> aumentou no dia 19 e 27 devido a não se ter consumido toda a matéria biodegradável principalmente de compostos refratários convertidos. No dia 23 houve degradação de compostos biologicamente degradados por microorganismos e consequentemente o valor de CBO<sub>5</sub> diminuiu.

Na Figura 27 é possível observar os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

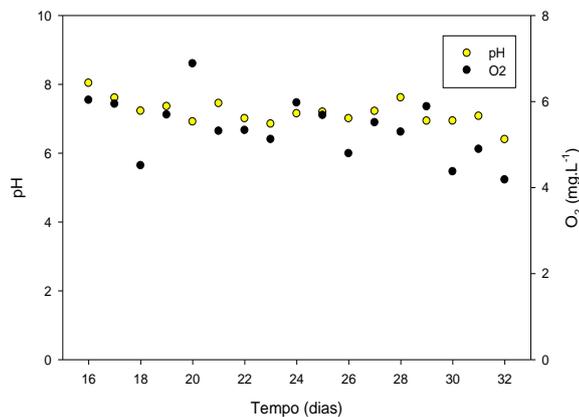


Figura 27 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 27 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigênio ao longo do tempo. O valor de oxigênio é aproximadamente constante, tal como o de pH em que não se verificam grandes alterações. Verifica-se uma diminuição de pH relativamente ao tempo de retenção hidráulico anterior devido à introdução ser feita com um caudal de alimentação

maior com um valor de pH 7,3, o que faz baixar o pH do meio. O valor médio de oxigénio dissolvido é de 5,33 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### IV.3.2.1.3 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias

Após se concluir o passo anterior foi novamente alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de 1500 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura 28, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 29, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura 30 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 31. A contagem dos dias foi contínua a partir do subcapítulo anterior.

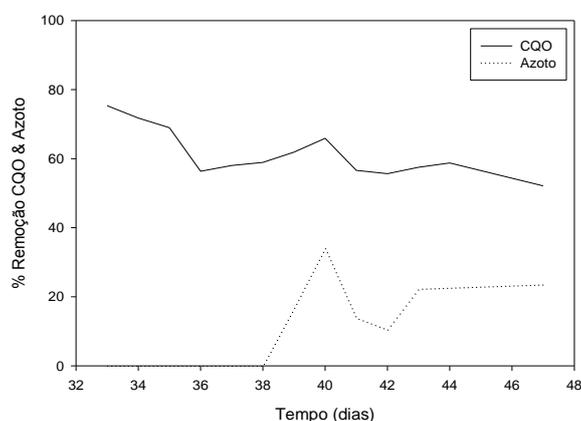


Figura 28 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 28, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 75% e 34%, respetivamente. Verifica-se que a eficiência de remoção de CQO foi diminuindo ligeiramente ao longo do tempo até cerca de 52% devido ao facto de os microorganismos não conseguirem tratar a carga orgânica fornecida ao reator. O azoto apresentou baixas taxas de remoção situando-se ao longo do ensaio por cerca de 23%, tendo um decréscimo entre os dias 40 e 42 até aos 10%. Na Figura 29 encontram-se os valores de SST, SDT e turbidez.

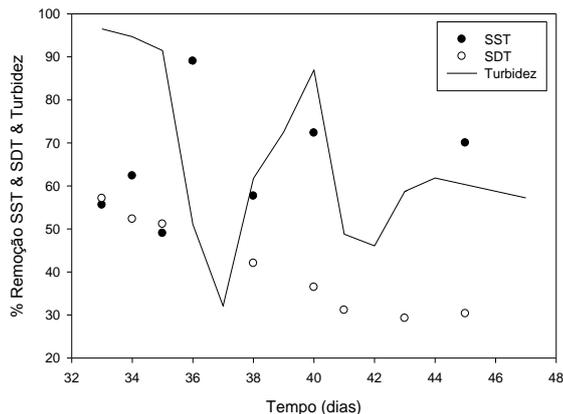


Figura 29 - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 29, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez oscila ao longo do tempo, obtendo-se remoções na ordem dos 96%, sendo que no dia 37 ocorreu uma diminuição abrupta no valor de remoção de 32%. Este facto pode dever-se ao aumento do volume de lamas que foi posteriormente corrigido retirando-se lamas do reator que estavam em excesso. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve também um aumento nas eficiências de remoção chegando até aos 89% e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 62%.

Na Figura 30 estão representados os valores de biodegradabilidade e CQO em função do tempo.

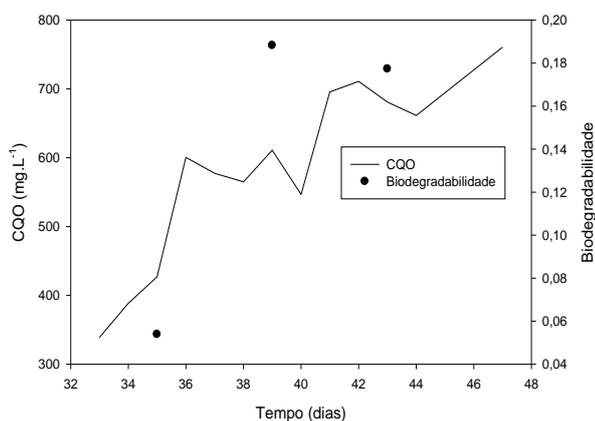


Figura 30 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Pela análise da Figura 30 é possível observar um aumento no valor de CQO de 339,0 mg.L<sup>-1</sup> até 760,7 mg.L<sup>-1</sup> e igualmente um aumento no valor da biodegradabilidade de 0,05 para 0,18. Esta figura mostra que não está a haver remoção de matéria orgânica sendo que aparentemente não terá havido adaptação por parte dos microorganismos. O aumento de CQO

ao longo do tempo deverá ser devido à dissolução de matéria orgânica proveniente da decomposição das lamas.

Na Figura 31 é possível acompanhar os parâmetros pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

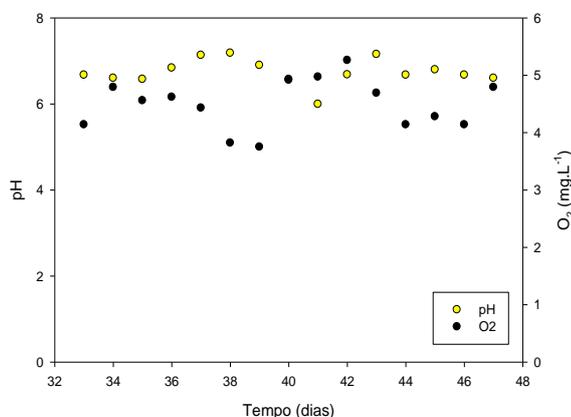


Figura 31 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulica de 20 dias.

Através da Figura 31 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigénio ao longo do tempo, o qual se mostra ser constante ao longo do ensaio. A quantidade de oxigénio média é de 4,59 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, sendo que comparada com a quantidade de oxigénio das Figuras 23 e 27 é menor. Mais uma vez, à medida que o tempo de retenção hidráulica diminui, diminui também a quantidade de oxigénio dissolvido.

#### IV.3.2.2 Oxidação de Fenton

Uma outra estratégia de depuração do lixiviado foi realizada usando o processo de Fenton como pré-tratamento com o intuito de converter compostos refratários a compostos biologicamente assimiláveis e só depois fazer a alimentação ao reator biológico. Foi feita inicialmente a alimentação ao reator com base num tempo de retenção hidráulica de 40 dias, passando-se posteriormente para 20 dias. O tempo de retenção hidráulica de 100 dias não foi realizado neste caso, uma vez que o reator com aplicação do processo de Fenton começou a operar mais tarde, quando os resultados dos dois capítulos anteriores já estava encerrado e se tinha concluído que não eram tempos fiáveis. No final, foi ainda aplicado um tratamento de coagulação-floculação como pós-tratamento presente na seção IV.4.

##### IV.3.2.2.1 Tempo de retenção hidráulica de 40 dias

Foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura 32, turbidez, SST e SDT presentes na

Figura 33, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura 34 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 35.

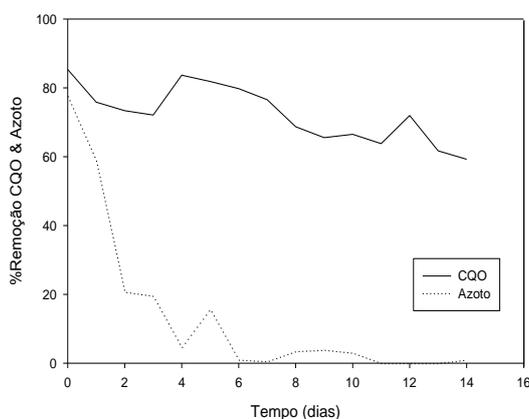


Figura 32 - Percentagens de remoção de CQO, azoto e fósforo em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 32, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 85% e 78% respetivamente. Contudo, verifica-se que em ambos os casos a eficiência de remoção foi diminuindo ao longo do tempo, sendo necessário aumentar os tempos anóxicos para diminuir os níveis de azoto presentes no reator.

Na Figura 33 encontram-se os resultados obtidos para os parâmetros SST e SDT.

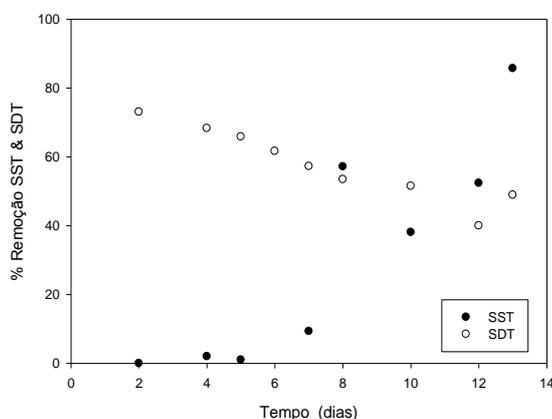


Figura 33 - Eficiências de remoção de SST e SDT ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 33, e relativamente aos sólidos suspensos totais, houve uma baixa eficiência de remoção no início de operação de apenas 2%, chegando até aos 86% já no final e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 73%.

Na Figura 34 estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

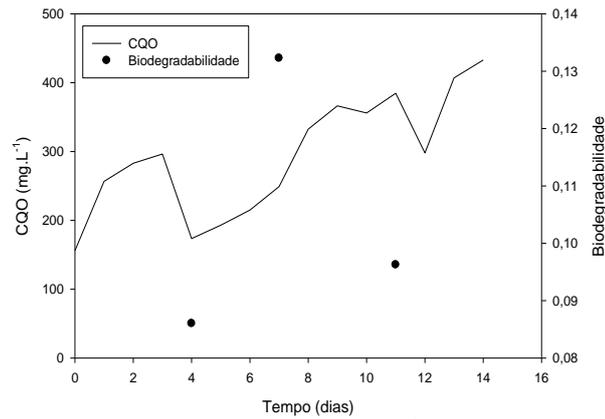


Figura 34 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Pela análise da Figura 34 é possível observar um aumento no valor de CQO de 156 mg.L<sup>-1</sup> para 433 mg.L<sup>-1</sup> e no valor da biodegradabilidade de 0,09 para 0,13. Contudo, a biodegradabilidade diminui para 0,10 no dia 11, verificando-se que não se está a degradar quimicamente e biologicamente matéria orgânica. Esta diminuição da biodegradabilidade pode ser devida à toxicidade inerente no processo que tenha feito diminuir a capacidade de depuração dos microorganismos para a matéria orgânica biodegradável.

Na Figura 35 estão representados os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

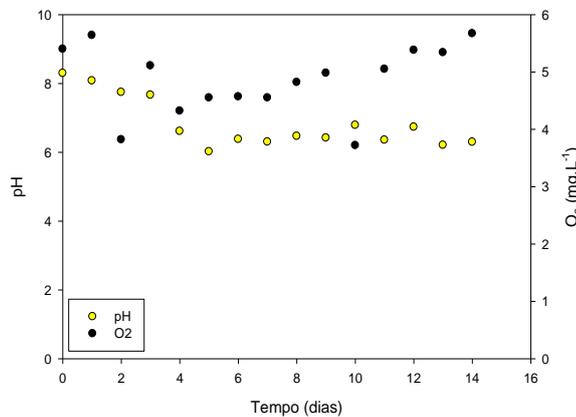


Figura 35 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

Através da Figura 35 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigénio, sendo que este se mantém constante ao longo do tempo. O valor médio de oxigénio dissolvido é de 4,98 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### IV.3.2.2.2 Tempo de retenção hidráulico de 20 dias

Após se concluir o passo anterior foi novamente alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de 250 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura 36, turbidez, SST e SDT presentes na Figura 37, CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura 38 e foi feita a monitorização de pH e oxigénio presentes na Figura 39. A contagem dos dias foi contínua a partir do subcapítulo anterior.

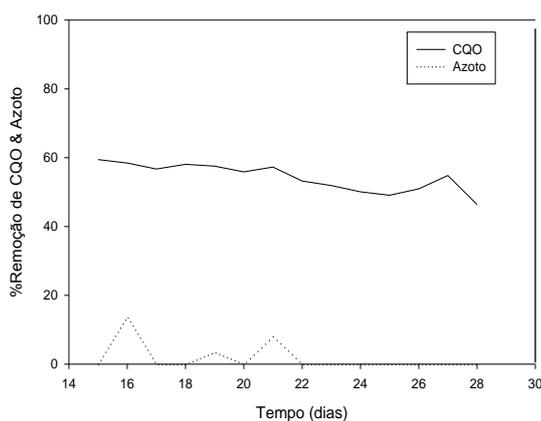


Figura 36 - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 36, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 59% e 14%, respetivamente. Verifica-se também que a eficiência de remoção de CQO se manteve constante a cerca de 57%, enquanto que os níveis de azoto oscilaram entre 0% e 14%, sendo que praticamente não houve remoção deste parâmetro tendo que se aumentar os tempos anóxicos e assim diminuir os níveis de azoto presentes no reator.

Na Figura 37 encontram-se os valores de SST e SDT ao longo do tempo.

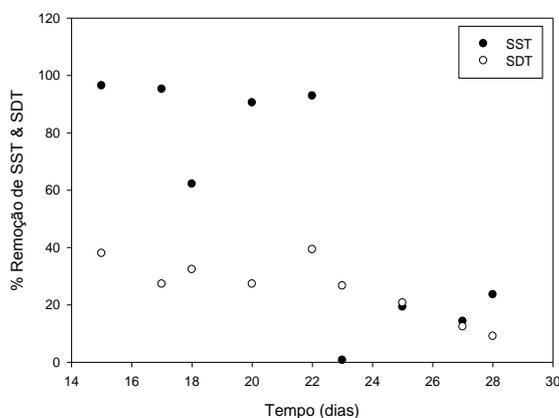


Figura 37 - Eficiências de remoção de sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Pela análise da Figura 37 é possível, relativamente aos sólidos suspensos totais, verificar eficiências de remoção chegando até aos 96%, tendo posteriormente ocorrido um aumento de SST devido à destabilização das lamas causadas pela presença de lamas mortas à superfície do reator. A remoção de sólidos dissolvidos é cerca de 39%.

Na Figura 38 estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

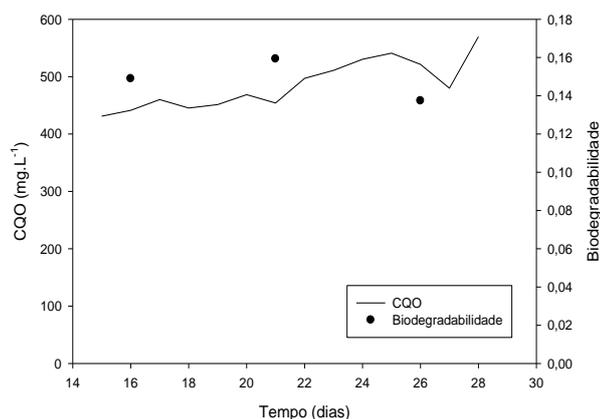


Figura 38 - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Pela análise da Figura 38 é possível observar um ligeiro aumento no valor de CQO de 431,0 mg.L<sup>-1</sup> para 569,7 mg.L<sup>-1</sup>, o que significa que não está a haver degradação química dos compostos. Relativamente à biodegradabilidade, esta aumenta de 0,15 para 0,16, sendo que no dia 26 decai para 0,14 uma vez que está a haver degradação por via biológica dos compostos orgânicos biodegradáveis.

Na Figura 39 estão representados os valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo.

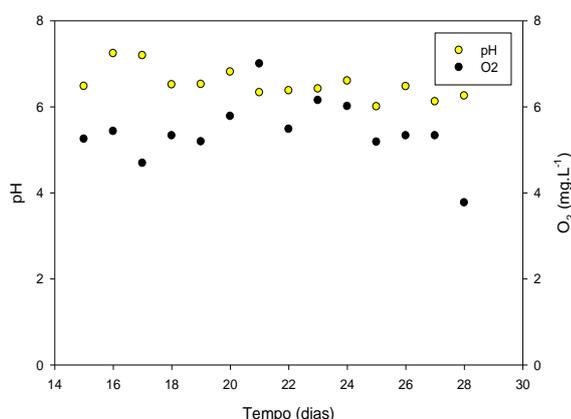


Figura 39 - Valores de pH e O<sub>2</sub> ao longo do tempo para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Através da Figura 39 pode-se analisar o comportamento de pH e oxigénio ao longo do tempo sendo que não se registaram variações significativas nestes dois parâmetros.

#### IV.3.3 Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias

Após o estudo do tratamento biológico, com e sem pré-tratamento recorrendo à análise de vários parâmetros, chegou-se à conclusão que o tempo de retenção hidráulico para o qual se obtêm melhores eficiências é de 40 dias, sendo que para tempos inferiores a eficiência de remoção é mais baixa (Tabela 7).

Tabela 7 - Eficiência de remoção de CQO, azoto e fósforo para cada tempo de retenção hidráulico em estudo e diferentes tipos de tratamento.

Tempo de retenção	Parâmetros	Biológico	Coagulação-floculação +biológico	Fenton +biológico
100 dias	CQO	78%	93%	-
	Azoto	69%	95%	-
	Fosforo	91%	76%	-
40 dias	CQO	73%	91%	85%
	Azoto	84%	76%	78%
	Fósforo	84%	94%	-
20 dias	CQO	70%	75%	59%
	Azoto	74%	34%	14%

Como se pode observar pela Tabela 7, para o tempo de retenção hidráulico de 100 dias, o processo biológico remove 78% de CQO correspondendo a um valor de CQO de 374,0 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto o integrado coagulação-biológico atinge os 93%, permitindo atingir um valor de CQO de 81,3 mg.L<sup>-1</sup>.

Para o tempo de retenção de 40 dias, o processo biológico atinge uma remoção de CQO de 73% correspondente a 468,3 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto o integrado coagulação-biológico atinge os 91% obtendo um valor de CQO de 100,0 mg.L<sup>-1</sup>. O processo integrado Fenton-biológico atinge uma remoção de CQO de 85% correspondente a 156,0 mg.L<sup>-1</sup>.

Para 20 dias, o processo biológico atinge uma remoção de CQO de 70%, isto corresponde a um valor de 610,0 mg.L<sup>-1</sup>, o processo integrado coagulação-biológico uma remoção de 75% (339,0 mg.L<sup>-1</sup>) e o processo integrado Fenton-biológico uma remoção de 59% correspondente a 431,0 mg.L<sup>-1</sup>.

Esta diminuição das eficiências de remoção à medida que se diminui o tempo de retenção hidráulico está relacionada com o aumento do caudal alimentado ao reator. O aumento do caudal leva ao aumento da carga orgânica e ao aumento da toxicidade da mistura diminuindo assim a capacidade de depuração dos microorganismos.

Assim sendo, devido ao contínuo aumento dos níveis de azoto, foi alterado o tempo de arejamento, garantindo um maior tempo de condições anóxicas aumentando-se para o efeito o tempo off (15 min on e 45 min off). Para isso escolheu-se um tempo de retenção hidráulico de

40 dias que, de acordo com a Tabela 7, é o que leva a maiores taxas de remoção de azoto. Verificou-se, no entanto, que esta estratégia não leva a uma melhoria na eficiência dos sistemas de tratamento testados. Os resultados obtidos estão descritos no anexo I, II e III para o caso biológico, coagulação-biológico e Fenton-biológico, respetivamente.

#### IV.4 Processos de pós-tratamento

Após aplicação dos três tipos de metodologias de integração de processos de tratamento, foi testado o processo de coagulação-floculação como pós-tratamento, a seguir ao processo biológico.

##### IV.4.1 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 40 dias

De forma a avaliar a eficiência do processo de coagulação-floculação, foram testados dois coagulantes distintos, o policloreto de alumínio (PAX 18 Kemira) <sup>[58]</sup> e o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), coagulantes frequentemente usados para este tipo de tratamento e dois tipos de floculante, FC58 (catiónico) e AS01(aniónico) fornecidos pela Adventech <sup>[57]</sup>. Estes coagulantes e floculantes foram testados no efluente do reator de tratamento biológico com uma alimentação de 750 mL e a pH de saída.

##### IV.4.1.1 Efeito da concentração de coagulante

Na Figura 40 está representado o efeito da concentração de PAX e  $\text{FeCl}_3$  na remoção de CQO e turbidez.

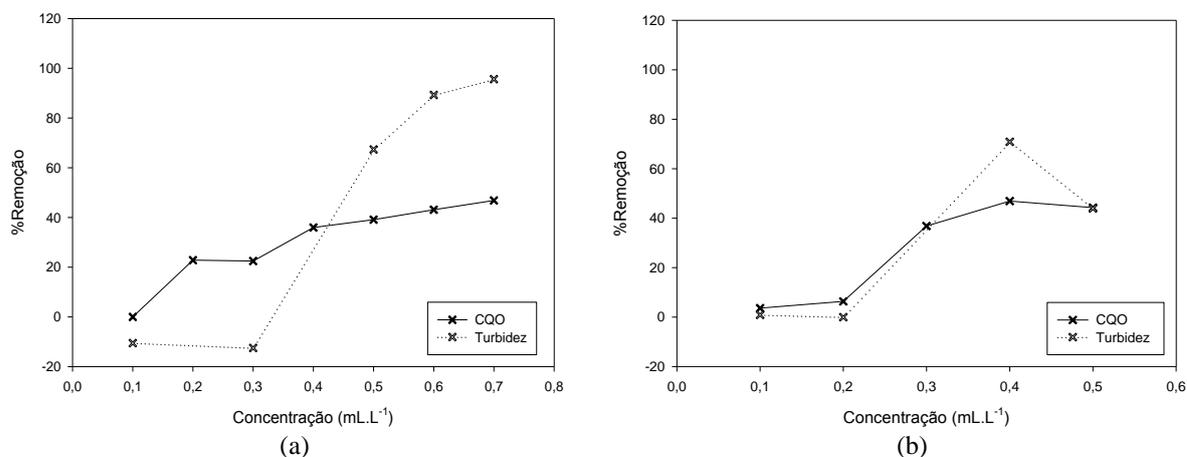


Figura 40 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b)  $\text{FeCl}_3$  na remoção de CQO e turbidez.

Para o caso do PAX, nota-se um aumento da remoção de CQO de 0,1 a 0,7 mL.L<sup>-1</sup> de 0 a 47%. Em relação à turbidez, ocorre um aumento na sua remoção chegando aos 96%. Isto acontece devido ao mecanismo designado por sweep-floc que favorece a remoção de turbidez quando são adicionados sais de metal, através da formação de hidróxidos estáveis e do aprisionamento de uma quantidade significativa de colóides dentro da estrutura de rede de hidróxidos.

Para o FeCl<sub>3</sub> ocorre um aumento na eficiência de remoção de CQO de 4% para 44%. Em relação à turbidez ocorre um aumento na sua remoção até 71% a uma concentração de 0,4 mL.L<sup>-1</sup>, sendo que logo após para 0,5 mL.L<sup>-1</sup> decai para os 44%. Isto deve-se ao facto de o aumento da concentração de cloreto férrico aumentar a super saturação do Fe(OH)<sub>3</sub> o que aumenta a taxa de nucleação e, portanto, a taxa de crescimento do floco. Como resultado, existe uma maior suspensão de flocos e uma remoção de maiores quantidades de CQO devido à disponibilidade de maior área superficial na qual ocorre adsorção da matéria orgânica. No entanto, uma coagulação mal quantificada leva ao aumento de coagulante residual (ferro, alumínio, Fe<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) na água tratada e precipitação de partículas, o que causa turbidez.

Os resultados que otimizam este processo são assim uma concentração de coagulante FeCl<sub>3</sub> de 0,4 mL.L<sup>-1</sup> em que se obtém maior eficiência de remoção de CQO de 47%.

#### IV.4.1.2 Efeito da concentração de floculante

Tendo sido escolhida a concentração de coagulante FeCl<sub>3</sub> de 0,4 mL.L<sup>-1</sup> foram testados dois tipos de floculante, FC58 e AS01. A aplicação de floculante após a coagulação aumenta a eficiência de remoção da matéria orgânica, nomeadamente CQO e SST. Foram medidas as eficiências de remoção de CQO e turbidez para cada tipo de floculante. Os resultados encontram-se na Figura 41.

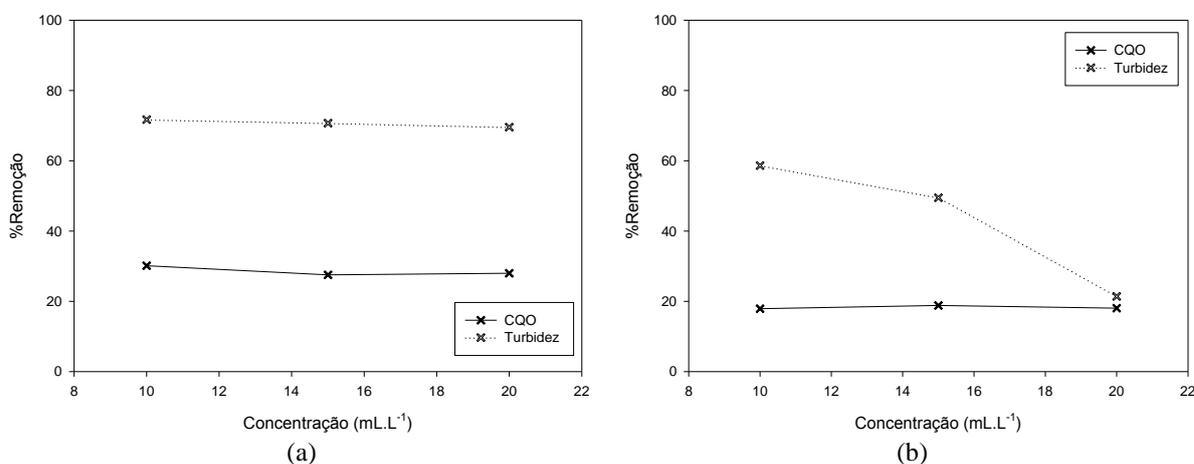


Figura 41 - Efeito da concentração dos floculantes (a) FeCl<sub>3</sub>+AS01 na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) FeCl<sub>3</sub>+FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.

Analisando a Figura 41 verifica-se que para o caso do floculante AS01 existem maiores remoções de CQO e de turbidez (30% e 72%, respectivamente) quando comparado com o floculante FC58 (19% e 59%, respectivamente). No entanto, no caso do AS01, à medida que a concentração aumenta, a percentagem de remoção tanto de CQO como de turbidez mantém-se. Já no caso do FC58, a eficiência de remoção de CQO também se mantém, contudo, a remoção de turbidez diminui de 59% para 21% à medida que a concentração de floculante aumenta. No entanto, não se verifica melhoria na eficiência de remoção tanto de turbidez como de CQO com o aumento de floculante. Os melhores resultados são então obtidos quando utilizado o floculante AS01 com uma concentração de 10 mL.L<sup>-1</sup>. Estes resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

FeCl <sub>3</sub> +AS01	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	534,00
%Remoção CQO	30,14
Turbidez [NTU]	13,33
%Remoção Turbidez	71,69
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,11
%Remoção SST	0,00

IV.4.2 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 100 dias

Otimizando para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias o processo integrado biológico-coagulação foi feita a reprodução das mesmas condições para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias, uma vez que as propriedades não variam de modo a justificar outra otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

FeCl <sub>3</sub> +AS01	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	368,30
%Remoção CQO	9,87
Turbidez [NTU]	3,31
%Remoção Turbidez	12,21
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,00
%Remoção SST	100,00

De acordo com a Tabela 9 verifica-se que houve remoção de CQO e turbidez na ordem dos 9,9% e 12,2%, respectivamente. Relativamente aos SST, este processo de coagulação-floculação removeu completamente os sólidos em suspensão.

IV.4.3 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio sem pré-tratamento para tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

Seguindo a mesma linha de conceção, foi feita a reprodução das mesmas condições para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias, uma vez que as propriedades não variam de modo a justificar outra otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

FeCl <sub>3</sub> +AS01	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	585,00
%Remoção CQO	20,95
Turbidez [NTU]	9,85
%Remoção Turbidez	0,00
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,00
%Remoção SST	100,00

De acordo com a Tabela 10, verifica-se uma percentagem de remoção de CQO de cerca de 21%. Verifica-se também que houve remoção total de SST e que, pelo contrário, este processo não removeu turbidez. Verifica-se uma maior remoção de CQO comparativamente com a Tabela 9, podendo ser justificada pela existência de maior carga orgânica degradável quimicamente.

O processo de pós-tratamento obteve melhores resultados no caso após processo aeróbio sem pré-tratamento, para tempo de retenção hidráulico de 100 dias, com uma média de percentagens de remoção de CQO, turbidez e SST de 40,7%.

IV.4.4 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 40 dias

Novamente foram testados dois coagulantes distintos, o policloreto de alumínio (PAX 18 Kemira) <sup>[58]</sup> e o cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>), coagulantes frequentemente usados para este tipo de tratamento e dois tipos de floculante, FC58 (catiónico) e AS01 (aniónico) fornecidos pela Adventech <sup>[57]</sup>. Estes coagulantes e floculantes foram testados no efluente do reator de

tratamento biológico com uma alimentação de 750 mL e a pH de saída, devido a não se justificarem custos de ácidos ou bases.

#### IV.4.4.1 Efeito da concentração de coagulante

Na Figura 42 está representado o efeito da concentração de PAX e  $\text{FeCl}_3$  na remoção de CQO e turbidez.

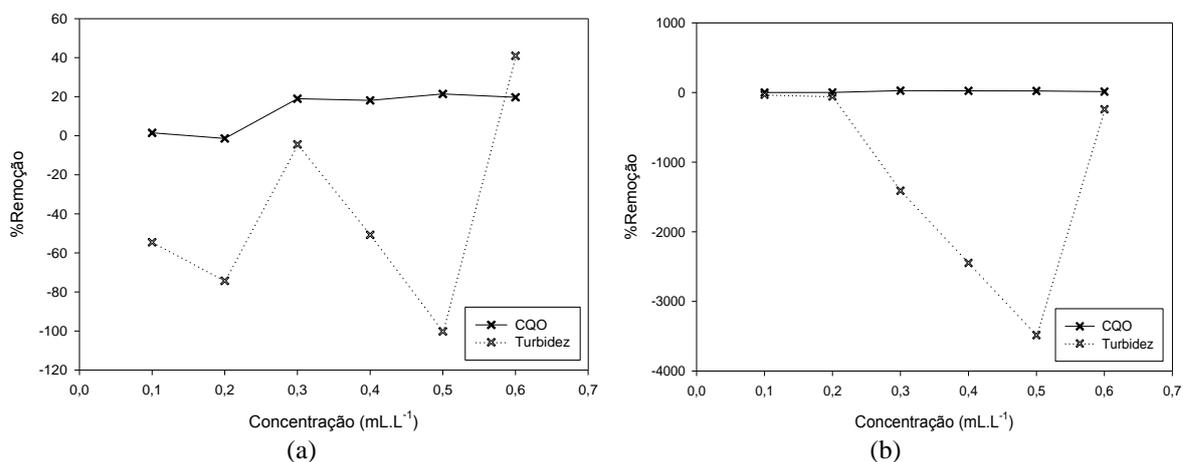


Figura 42 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b)  $\text{FeCl}_3$  na remoção de CQO e turbidez.

Para o caso do PAX, nota-se um aumento na eficiência de remoção de CQO de 1,5% para 19,7%. No entanto, os valores de remoção de turbidez oscilaram sendo que se obteve uma maior turbidez com o efluente coagulado do que com o efluente bruto. Isto pode dever-se ao facto de os flocos em suspensão não terem sedimentado e haver coagulante residual, contribuindo deste modo para o aumento da turbidez.

Para o  $\text{FeCl}_3$  nota-se uma eficiência de remoção de CQO (20,0%) constante para todas as cargas de coagulante. Relativamente à turbidez e à semelhança com o caso do PAX não houve remoção comparativamente com o bruto.

Os resultados que otimizam este processo são assim uma concentração de coagulante  $\text{FeCl}_3$  de 0,3 mL.L<sup>-1</sup> em que se obtém maior eficiência de remoção de CQO de 26,0%.

#### IV.4.4.2 Efeito da concentração de floculante

Tendo sido escolhida a concentração e tipo de coagulante foram testados dois tipos de floculante, FC58 e AS01, uma vez que a floculação aplicada após a coagulação aumenta a eficiência de remoção da matéria orgânica, CQO e SST<sup>[58]</sup>. Foram medidas as eficiências de remoção de CQO e turbidez. Os resultados encontram-se na Figura 43.

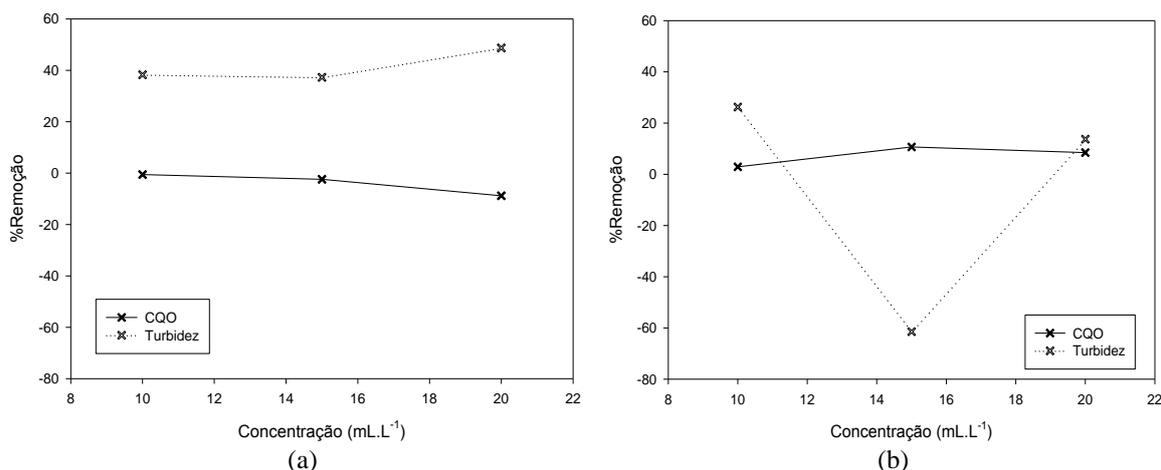


Figura 43 - Efeito da concentração de flocculante (a) FeCl<sub>3</sub>+AS01 na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) FeCl<sub>3</sub>+FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.

Analisando a Figura 43 verifica-se que para o caso do flocculante FC58 existem maiores remoções de CQO (11%) quando comparado com o flocculante AS01. No entanto, no caso do AS01, à medida que a concentração aumenta, a percentagem de remoção tanto de CQO como de turbidez mantém-se relativamente constante. Já no caso do FC58, a eficiência de remoção de CQO também se mantém, contudo, a remoção de turbidez apresenta valores superiores ao efluente de saída do reator biológico. Os melhores resultados são então obtidos quando utilizado o flocculante FC58, devido a remover mais CQO, com uma concentração de 15 mL.L<sup>-1</sup>. Estes resultados encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

FeCl <sub>3</sub> +FC58	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	257,00
%Remoção CQO	10,66
Turbidez [NTU]	10,70
%Remoção Turbidez	-61,47
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,09
%Remoção SST	0,00

IV.4.5 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita, aplicada ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

Otimizado para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias o processo integrado coagulação-biológico-coagulação foi feita a reprodução das mesmas condições para um

tempo de retenção hidráulico de 100 dias, uma vez que as propriedades não variam de modo a justificar outra otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de CQO, turbidez, SST, SDT, azoto e respetivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 100 dias.

FeCl <sub>3</sub> +FC58	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	92,00
%Remoção CQO	23,97
Turbidez [NTU]	1,33
%Remoção Turbidez	-169,59
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,00
%Remoção SST	100,00

Pela análise da Tabela 12 verifica-se uma percentagem de remoção de CQO de cerca de 24% e de SST de 100%, tendo havido remoção total de sólidos em suspensão. No entanto, houve um aumento de turbidez quando se aplicou este processo de pós-tratamento, podendo-se dever à adição de floculante em excesso.

IV.4.6 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita anteriormente, aplicado ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

De acordo com o acordado anteriormente, foi feita a reprodução das mesmas condições para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias, uma vez que as propriedades não variam de modo a justificar outra otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respetivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

FeCl <sub>3</sub> +FC58	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	414,70
%Remoção CQO	27,76
Turbidez [NTU]	9,50
%Remoção Turbidez	53,79
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,00
%Remoção SST	100,00

Pela análise da Tabela 13 verifica-se uma remoção de CQO e turbidez de cerca de 27,8% e 53,8%, respetivamente. Além disso, este pós-tratamento removeu completamente os sólidos em suspensão, apresentando uma percentagem de remoção de 100%.

O processo de pós tratamento obteve melhores resultados para o caso após processo aeróbio com pré-tratamento de coagulação-floculação para tempo de retenção hidráulico de 20 dias, com uma média de percentagens de remoção de CQO, turbidez e SST de 60,5%.

#### IV.4.7 Otimização da coagulação-floculação após processo aeróbio com pré-tratamento de Fenton para tempo de retenção hidráulico de 20 dias

Os coagulantes e floculantes referidos anteriormente foram testados no efluente do reator de tratamento biológico com uma alimentação de 250 mL e a pH de saída, devido a não se justificarem custos de ácidos ou bases.

##### IV.4.7.1 Efeito da concentração de coagulante

O efeito da concentração de PAX e  $\text{FeCl}_3$  pode ser observado na Figura 44.

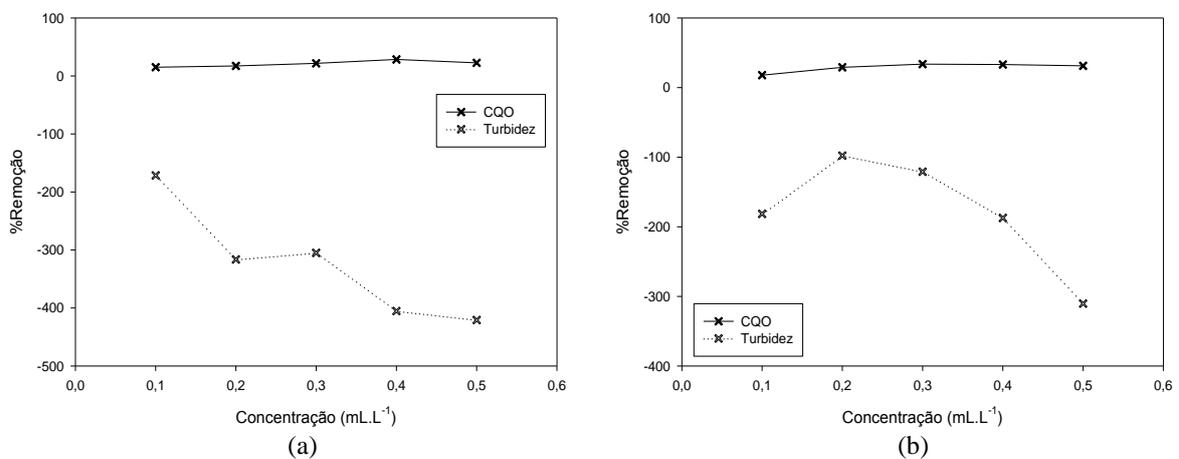


Figura 44 - Efeito da concentração de (a) PAX na remoção de CQO e turbidez. (b)  $\text{FeCl}_3$  na remoção de CQO e turbidez.

Para o caso do PAX, verifica-se uma eficiência de remoção de CQO constante de cerca de 20%. No entanto, os valores de turbidez aumentaram em relação ao efluente de saída do reator biológico. Isto pode dever-se ao facto de os flocos em suspensão não terem sedimentado e haver coagulante residual, contribuindo deste modo para o aumento da turbidez.

Para o  $\text{FeCl}_3$  ocorre também uma eficiência de remoção de CQO constante ao longo do tempo de cerca de 30%. Relativamente à turbidez e em semelhança com o caso do PAX não houve remoção do coagulado comparativamente ao bruto.

Os resultados que otimizam este processo são assim uma concentração de coagulante  $\text{FeCl}_3$  de 0,3 mL.L<sup>-1</sup> em que se obtém maior eficiência de remoção de CQO de 33,7%.

#### IV.4.7.2 Efeito da concentração de floculante

Tendo sido escolhida a concentração e tipo de coagulante foram testados dois tipos de floculante, FC58 e AS01, com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica, CQO e SST [58]. Foram medidas as eficiências de remoção de CQO e turbidez. Os resultados encontram-se na Figura 45.

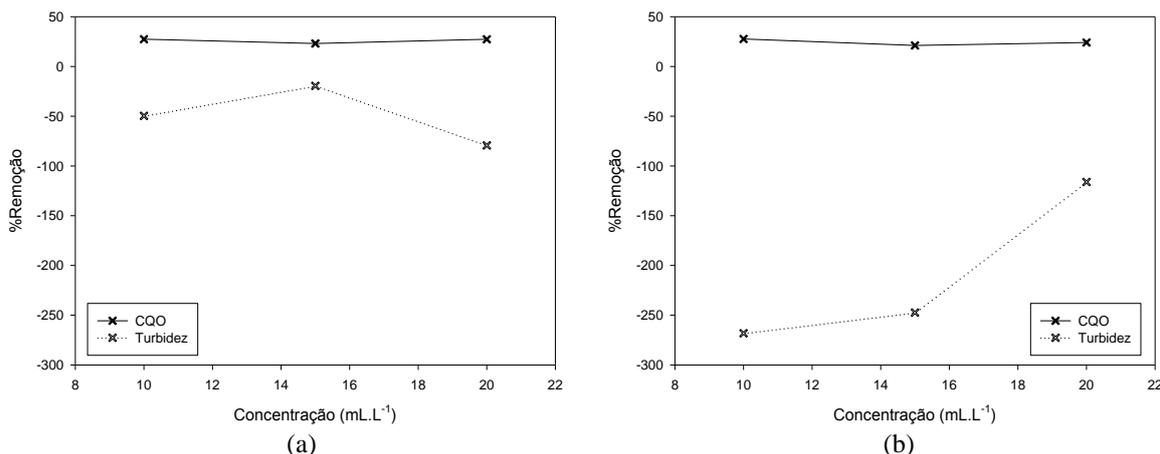


Figura 45 - Efeito da concentração de floculante (a) FeCl<sub>3</sub>+AS01 na eficiência de remoção de CQO e turbidez. (b) FeCl<sub>3</sub>+FC58 na eficiência de remoção de CQO e turbidez.

Analisando a Figura 45 verifica-se que tanto para o caso do floculante AS01 como FC58 a eficiência de remoção de CQO é constante sendo cerca de 27% para ambos os floculantes. Relativamente à turbidez, o floculante apresenta menores valores de turbidez, no entanto aumentam comparativamente ao efluente de saída do reator. Não se verifica melhoria na eficiência de remoção de CQO com o aumento de floculante.

Os melhores resultados são então obtidos quando utilizado o floculante FC58, com uma concentração de 10 mL.L<sup>-1</sup>. Estes resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respectivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+AS01 para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias.

FeCl <sub>3</sub> +FC58	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	330
%Remoção CQO	27,58
Turbidez [NTU]	20,67
%Remoção Turbidez	-268,17
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0,09
%Remoção SST	68,70

Pela análise da Tabela 14 verificam-se percentagens de remoção de CQO e SST na ordem dos 27,6% e 68,7%, respetivamente. No entanto, houve aumento no valor de turbidez devido a ser introduzido floculante em excesso para este tempo de retenção hidráulico.

IV.4.8 Aplicação da otimização da coagulação-floculação feita aplicada ao caso após processo aeróbio com pré-tratamento de Fenton para tempo de retenção hidráulico de 40 dias

Otimizado para um tempo de retenção hidráulico de 20 dias o processo integrado Fenton-biológico-coagulação foi feita a reprodução das mesmas condições para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias, uma vez que as propriedades não variam de modo a justificar outra otimização. Os resultados encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados de CQO, turbidez e SST e respetivas eficiências de remoção utilizando FeCl<sub>3</sub>+FC58 para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias.

FeCl <sub>3</sub> +FC58	
CQO [mg.L <sup>-1</sup> ]	229
%Remoção CQO	50,54
Turbidez [NTU]	8,90
%Remoção Turbidez	60,13
SST [g.L <sup>-1</sup> ]	0.067
%Remoção SST	72,2

Pela análise da Tabela 15, verificam-se remoções de CQO, turbidez e SST de 50,5%, 60,1% e 72,2%, respetivamente.

O processo de pós-tratamento obteve melhores resultados no caso após processo aeróbio com pré-tratamento de Fenton, para tempo de retenção hidráulico de 40 dias, com uma média de percentagens de remoção de CQO, turbidez e SST de 61,0%, sendo também neste caso que aconteceram melhores resultados comparativamente aos reatores sem pré-tratamento e com pré-tratamento coagulação-floculação.

## V. Análise Económica

Numa fase final, é determinante a realização de uma análise económica bastante detalhada a fim de perceber quais os custos de investimento que este processo implica na sua implementação e quais são as expectativas de retorno desse mesmo investimento num período aceitável e daí avaliar a viabilidade económica do projeto. Apenas com a análise económica é possível concluir se o processo reúne condições para avançar ou se deve ser revisto, reestruturado ou até abandonado por inviabilidade.

De acordo com os dados obtidos em ensaios laboratoriais é possível descarregar o efluente em coletor municipal. A entidade recetora deste efluente tem como características um valor de CQO  $\leq 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $80 \text{ mg.L}^{-1}$  de azoto e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de SST. Os valores para estes parâmetros, obtidos para cada processo de tratamento, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Características finais do efluente tratado por diversos tratamentos para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias (B-Biológico, F-Fenton, C-Coagulação).

	CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Azoto ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	SST ( $\text{g.L}^{-1}$ )
B	555,5	93	0,047
C+B	286,5	141	0,107
F+B	433	200	0,02
B+C	534	176	0,107
C+B+C	257	148	0,087
F+B+C	229	312	0,067

Após isto, é importante avaliar os requisitos económicos para posterior aplicação à escala industrial. É necessário fazer balanços económicos ao procedimento experimental, apurar custos de reagentes e de energia que na sua maioria são o que determinam a viabilidade económica do processo. Deste modo, pretende-se um tratamento simplificado e viável.

No tratamento de coagulação-floculação como pré e pós-tratamento foi necessário determinar a quantidade de coagulante e de floculante. No processo de oxidação de Fenton como pré-tratamento foi necessário apurar a quantidade de cloreto de ferro e de peróxido de hidrogénio. Em ambos os casos, é necessário ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para alterar o valor de pH.

Os custos de operação para os processos integrados propostos ao longo desta tese encontram-se na Tabela 17, tendo como base 40 dias de tempo de retenção hidráulico.

Tabela 17 - Custos de operação.

Processo	FeCl <sub>3</sub>	AS01	FC58	FeCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	€/L
C+B	1 mL.L <sup>-1</sup>	-	20 mL.L <sup>-1</sup>	-	-	9,4 mL.L <sup>-1</sup>	12,5 mL.L <sup>-1</sup>	0,109
F+B	-	-	-	1 g.L <sup>-1</sup>	2 mL.L <sup>-1</sup>	25 mL.L <sup>-1</sup>	23 mL.L <sup>-1</sup>	0,015
B+C	0.4 mL.L <sup>-1</sup>	10 mL.L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	0,050
C+B+C	1,3 mL.L <sup>-1</sup>	-	35 mL.L <sup>-1</sup>	-	-	9,4 mL.L <sup>-1</sup>	12,5 mL.L <sup>-1</sup>	0,181
F+B+C	0,3 mL.L <sup>-1</sup>	-	10 mL.L <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup>	2 mL.L <sup>-1</sup>	25 mL.L <sup>-1</sup>	23 mL.L <sup>-1</sup>	0,065
€/kg <sup>[63]</sup>	0,53	5	5	0,2	0,5	0,4	0,15	

De acordo com a Tabela 16 e com a Tabela 17 é possível chegar ao melhor tratamento com uma boa relação qualidade-preço. Através da Tabela 16 verifica-se que o melhor tratamento é o que envolve a integração do processo F+B+C, no entanto, os níveis de azoto para este caso são bastante elevados, não sendo possível descarregar o efluente para coletor municipal. Assim sendo, o processo que está dentro dos parâmetros exigidos para descarga, sendo também o mais económico é o biológico, e por isso o processo escolhido (B). No entanto, os níveis de azoto encontram-se fora dos valores estabelecidos pela legislação, pelo que é necessário ter-se um leito de areia para remoção de azoto através da passagem do efluente por microalgas.

## VI. Flowsheet da ETAR

Neste capítulo aplica-se todo o trabalho laboratorial à escala industrial. É essencial ter um bom flowsheet da ETAR uma vez que este pode influenciar na eficiência do processo. O esquema encontra-se na Figura 46.

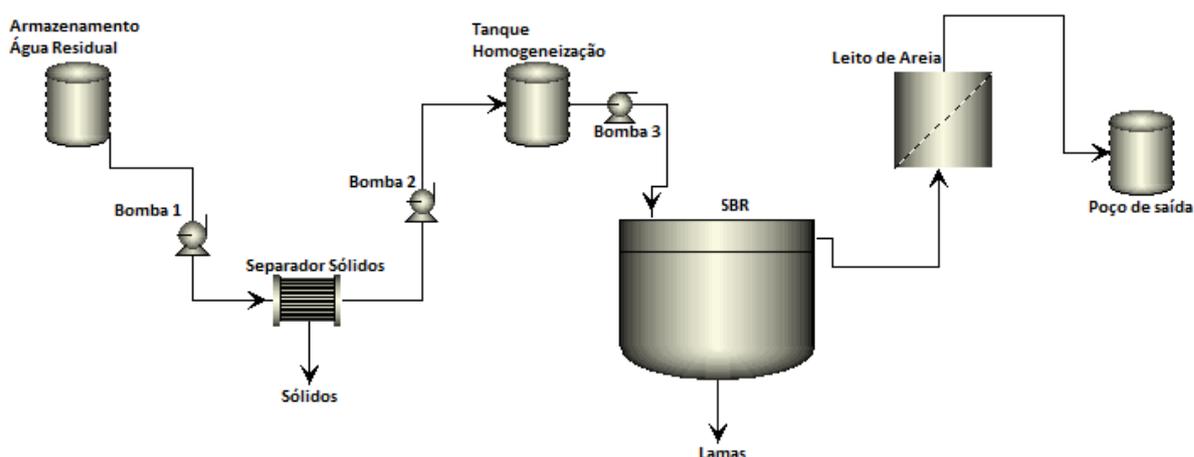


Figura 46 - Flowsheet da estação de tratamento de águas residuais aplicando o processo de tratamento biológico "sequencing batch reactor"

O lixiviado de aterro é recebido no armazenamento de água residual, sendo enviado para o separador de sólidos a caudal constante. O envio é feito através da bomba 1, para o separador de sólidos onde são removidas grosseiramente partículas superiores a 1 mm. Segue para o tanque de homogeneização, onde ocorre correcção de pH e adição de nutrientes para a desnitrificação (ácido acético, ácido fosfórico, soda, etc). Dá entrada no reator biológico com princípio de funcionamento "sequencing batch reactor". À saída, o efluente passa por um filtro de areia, principalmente para remoção de azoto, através da sua passagem por microalgas (nitrossomas), saíndo posteriormente para o poço de saída.



## VII. Conclusões e Considerações Finais

Os tratamentos biológicos são os mais utilizados para depuração de efluentes. No entanto, quando o efluente a tratar contém compostos refratários, tóxicos ou não biodegradáveis é necessária a integração de processos como coagulação-floculação ou oxidação de Fenton pois o tratamento biológico por si só não acarreta bons resultados.

Estes métodos avançados de oxidação transformam os produtos intermediários em produtos com menor toxicidade e maior biodegradabilidade permitindo posteriormente um tratamento biológico de forma menos dispendiosa.

Na presente tese é possível tirar conclusões acerca dos processos integrados coagulação-floculação e oxidação de Fenton que mostraram ser diferentes a nível de resultados experimentais.

No tratamento de efluentes lixiviados é essencial ter em atenção as suas características uma vez que este varia qualitativa e quantitativamente. Face a isto, é necessário operar-se com um tanque de equalização para assegurar a homogeneização do efluente.

O uso de arejadores nos reatores biológicos serviu para garantir condições aeróbias fornecendo oxigénio aos microorganismos para remoção orgânica.

Apesar de ter sido um estudo efetuado num curto espaço de tempo foi possível verificar que a remoção de azoto é bastante difícil, uma vez que os seus níveis não pararam de aumentar. Além disso, mesmo aumentando os tempos anaeróbios o azoto continua a aumentar, não tendo levado a melhorias relativamente a este parâmetro. Como trabalho futuro propõe-se um estudo aprofundado a este parâmetro alterando os tempos de arejamento, fornecendo menores tempos de oxigenação.

Da análise e discussão dos resultados experimentais obtidos com os reatores SBR para o tratamento de lixiviado de aterro é possível concluir acerca do processo integrado de oxidação com melhor desempenho. Foi possível tratar o efluente para que este seja descarregado em coletor municipal. Para o efeito o tratamento que melhor se adequou foi o biológico com eficiências de remoção de CQO de 73%, azoto 84% e fósforo 84%.



## VIII. Bibliografia

- [1] Fawell, J., Nieuwenhuijsen M.J., (2003), “Impact of environmental pollution on health”, Oxford Academic, 68: 199-208
- [2] Pronina, E.V., Akhmadullina, F.Yu., Zakirov, R.K., Pobedimskii D.G., (2009), “Influence of the Reagent Pretreatment of Wastewaters from Chemical Plants on the Efficiency of Their Biological Treatment”, Russian Journal of Applied Chemistry, 82: 143-147
- [3] Dutra, H.S.R., (2010), “Tratamento combinado de efluentes da indústria têxtil por ultrafiltração e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV”, Dissertação para obtenção do título de Magister Scientiae, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil
- [4] Manahan, S.E., (2010), “Environmental Chemistry”, 9 ed.:670, CRC Press, Flórida, USA
- [5] Grady, C.P.L, Daigger, G.T., Lim, H.C., (1999), “Biological Wastewater Treatment”, 2 ed.: 326, Marcel Dekker, Inc., New York
- [6] Okada, M., Peterson, S.A., (2000), “Water Pollution Control Policy and Management: the Japanese Experience”, 1 ed.:287, Gyosei, Japan
- [7] IX Congresso de iniciação científica do Instituto Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1119/61>. Acesso em: 5 de Março de 2017.
- [8] Woodard, F., (2001), “Industrial Waste Treatment Handbook”, 1 ed.: 219-255, Butterworth Heinemann Books
- [9] Silveira, G.E., (2010), “Sistemas de tratamento de efluentes industriais”, Dissertação em engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil
- [10] Cesaro, A., Naddeo, V., Belgiorno, V., (2013), “Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems”, Bioremediation & Biodegradation, 4: 208
- [11] Araújo, K.S., Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A.C., Malpass, G.R.P., (2016), “Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais”, An Interdisciplinary Journal of Applied Science, vol.11, n.2: 387-401
- [12] Raghav, S.M., Meguid, A.M.A.E., Hegazi, H.A., (2013), “Treatment of leachate from municipal solid waste landfill”, Housing and Building National Research Center, 9: 187-192
- [13] Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., (2008), “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”, Journal of Hazardous Materials, 150: 468-493

- [14] Calheiros, C.S.C., Rangel, A.O.S.S, Castro, P.M.L, (2014), “Constructed wetlands for tannery wastewater treatment in Portugal: ten years of experience”, *International Journal of Phytoremediation*, 16:9, 859-870
- [15] Amor, C., Socías, E.T., Peres, J.A., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., Lucas, M.S., (2015), “Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes”, *Journal of Hazardous Materials*, 286: 261-268
- [16] Chen, J., Luan, Z., (2010), “Enhancing phosphate removal by coagulation using polyelectrolytes and red mud”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19: 2200-2204
- [17] Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R.,(2008), “Adsorption of aromatic compounds from the biodegradation of azo dyes on activated carbon”, *Applied Surface Science*, 254: 3497-3503
- [18] Iaconi, C., (2012), “Biological treatment and ozone oxidation: Integration or coupling?”, *Bioresource Technology*, 106: 63-68
- [19] Ahmed, F.F., Lan, C.Q., (2012), “Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review”, *Desalination*, 287: 41-54
- [20] Junior, A.B.C., Dalsasso, R.L., Rohers, F., (2010), “Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado”, *Eng Sanit Ambient*, 15: 385-392
- [21] Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D., Bakker, R.R., (2003), “Biomass leachate treatment by reverse osmosis”, *Fuel Processing Technology*, 81: 223-246
- [22] Guo, J.S., Abbas, A.A., Chen, Y.P., Liu, Z.P., Fang, F., Chen, P., (2010), “Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process”, *Journal of Hazardous Materials*, 178: 699-705
- [23] Babuponnusami, A., Muthukumar, K., (2014), “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 557-572
- [24] Derco, J., Gotvajn, A.Z., Koncan, J.Z., Almásiová, B., Kassai, A., (2010), “Pretreatment of landfill leachate by chemical oxidation processes”, *Chemical Papers*, 64: 237-245
- [25] Kılıç, M.Y., Kestioglu, K., Yonar, T., (2007), “Landfill leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process”, *Journal of biological & environmental sciences*, 1: 37-43
- [26] Ntampou, X., Zouboulis, A.I., Samaras, P., (2006), “Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates”, *Chemosphere*, 62: 722-730

- [27] Farajnezhad, H., Gharbani, P., (2012), "Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride", *International Journal of Recent Research and Applied Studies*, 13: 306-310
- [28] Aygun, A., Yilmaz, T., (2010), "Improvement of Coagulation-Flocculation Process for Treatment of Detergent Wastewaters Using Coagulant Aids", *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 1: 97-101
- [29] Vigneswaran, S., Sundaravadivel, M., Chaudhary, D.S., (2001), *Water and wastewater treatment technologies*, 1 ed, UNESCO
- [30] Aziz, S.Q., Aziz, H.A., Mojiri, A., Bashir, M.J.K, Amr, S.S.A. (2013), "Landfill Leachate Treatment Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance", *International Journal of Scientific Research in Knowledge*, 1: 34-43
- [31] Mace, S., Alvarez, J.M., (2002), "Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41: 5539-5553
- [32] Russo, M.A.T., Vieira, J.M.P., (2000), "Estudo sobre o tratamento de lixiviado de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos", *Anais do IX Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Seguro
- [33] Amir, T., Ismail, N., Alkarkhi, A.F.M., Teng, T.T., (2009), "Optimization of Coagulation Process for Landfill Leachate Pre-Treatment Using Response Surface Methodology (RSM)", *Journal of sustainable development*", 2: 159-167
- [34] Barbusinski, K., Pieczykolan, B., (2010), "COD removal from landfill leachate using Fenton oxidation and coagulation", *Architecture civil engineering environment*, 4: 93-100
- [35] Labanowski, J., Pallier, V., Cathalifaud, G.F., (2010), "Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 179: 166-172
- [36] Fazal, S., Zhang, B., Zhong, Z., Gao, L., Chen, X., (2015), "Industrial Wastewater Treatment by Using MBR (Membrane Bioreactor) Review Study", *Journal of Environmental Protection*, 6: 584-598
- [37] Ginoris, Y.P., Amaral, A.L., Nicolau, A., Coelho, M.A.Z., Ferreira, E.C., (2007), "Recognition of protozoa and metazoa using image analysis tools, discriminant analysis, neural networks and decision trees", *Analytica Chimica Acta*, 595: 160-169
- [38] Water Environment Federation, (2007), "Biological Nutrient Removal Processes", 6 ed., cap.22, McGraw Hill Professional, Alexandria, Virginia

- [39] Aloui, F., Khoufi, S., Loukil, S., Sayadi, S., (2009), “Performances of an activated sludge process for the treatment of fish processing saline wastewater”, *Desalination*, 248: 68-75
- [40] Sperling, M., (2007), “Activated sludge and aerobic biofilme reactors”, IWA Publishing, London, 5: 265-271
- [41] Coelho, M.G., (2001), “Tratamento por lodos ativados do Chorume proveniente do aterro sanitário municipal de Uberlândia”, *Dissertação em Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia*
- [42] Campos, J.C., Ferreira, J.A., Ritter, E., Mannarino, C.F., (2003), “Filtro biológico aeróbio-resultados no tratamento do chorume do aterro de Pirai-RJ”, *Anais do vigésimo segundo congresso brasileiro de engenharia sanitaria e ambiental*, 22: 1-8
- [43] Pessin, N., Conto, S.M.; Panarotto, C.T.; Brustolin, I; Velho, J.R.; Rizzi, J.C.; Franzoloso, K.C., (2003), “Avaliação do Processo de Degradação dos Resíduos Sólidos Dispostos em Duas Células – Piloto de Aterramento”, *Anais do vigésimo segundo congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental*”, 22: 1-8
- [44] Aljuboury, D.A., Palaniandy, P., Aziz, H.B.A., Feroz, S., (2014), “A Review on the Fenton Process for Wastewater Treatment”, *Journal of Innovative Engineering*, 2: 1-22
- [45] Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Pinto, A.C., (2004), “Fenton’s pre-treatment of mature landfill leachate”, *Chemosphere*, 54: 1005-1010
- [46] Zhang, H., Choi, H.J., Huang, C.P., (2005), “Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, B125: 166-174
- [47] Deng, Y., (2007), “Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 334-340
- [48] Goi, A., Veressinina, Y., Trapido, M., (2007), “Combination of Ozonation and the Fenton Processes for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Treatment Efficiency”, *Ozone: Science & Engineering*, 31: 28-36
- [49] Gotvajn, A.Z., Tisler, T., Koncan, J.Z., (2009), “Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1446-1456
- [50] Wang, X., Chen, S., Gu, X., Wang, K., (2009), “Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process”, *Waste Management*, 29: 1354-1358
- [51] Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M., (2011), “Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments”, *Journal of Environmental Management*, 92: 749-755

- [52] Spellman, F.R., (2008), “Handbook of water and wastewater treatment plant operations”, 2 ed., cap. 11, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida
- [53] E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, (2012), “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 22 ed., American Journal of Public Health, Washington
- [54] Lee, K.; Lee, E.; Lee, H.; Kim, Y. K.; Sohn, K., (2011), “Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater”, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 8: 381-388.
- [55] Oller, I., Malato, S., Pérez, J.A.S., (2011), “Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review”, *Science of the Total Environment*, 409: 4141-4166
- [56] Cesaro, A., Naddeo, V., Belgiorno, V., (2013), “Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems”, *Bioremediation & Biodegradation*, 4: 1-8
- [57] Ismail, I.M., Fawzy, A.S., Monem, N.M.A, Mahmoud, M.H., Halwany, M.A., (2012), “Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater”, *Journal of Advanced Research*, 3: 331-336
- [58] Sahu, O.P., Chaudhari, P.K., (2013), “Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water”, *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 17: 241-257
- [59] Torres, L.G., Belloc, C., Vaca, M., Iturbe, R., Bandala, E.R., (2014), “Coagulation flocculation process applied to wastewaters generated in hydrocarbon-contaminated soil washing: Interactions among coagulant and flocculant concentrations and pH value”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 44:13, 1449-1456
- [60] Silva, N.A.A.M, (2015), “Integration strategies for wastewater treatment: advanced oxidation processes and conventional technologies”, Tese de doutoramento em Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra
- [61] Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Peng, H., Lai, Y., Lin, Y., (2010), “Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation”, *Process Safety and Environmental Protection*, 88: 276-284
- [62] Tengrui, L., Harbawi, A., Jun, Z., Bo, L.M., (2007), “The effect and its influence factors of the fenton process on the old landfill leachate”, *Journal of Applied Sciences*, 7: 724-727

[63] Shaalan, H.F., Ghaly, M.Y., Farah, J.Y., (2007), “Techno economic evaluation for the treatment of pesticide industry effluents using membrane schemes”, *Desalination*, 204: 265-276

# ANEXOS

## ANEXO I - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias sem pré-tratamento

Para dar início a este estudo foi alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de 750 mL novamente. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura I, turbidez, SST e SDT presentes na Figura II e CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura III.

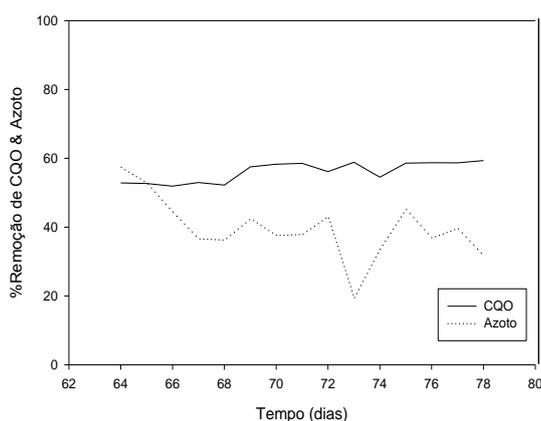


Figura I - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo.

Através da Figura I, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 59,0% e 57,0% respectivamente. Verifica-se também que a eficiência de remoção de CQO aumentou ligeiramente de 52,8% para 59,3%, o que pode ser devido a uma destabilização das lamas presentes no reator, uma vez que não houve depuração deste parâmetro. No entanto, com a alteração do tempo de arejamento não se verifica uma diminuição de azoto e CQO.

Na Figura II estão representados os valores de SST, SDT e turbidez ao longo do tempo.

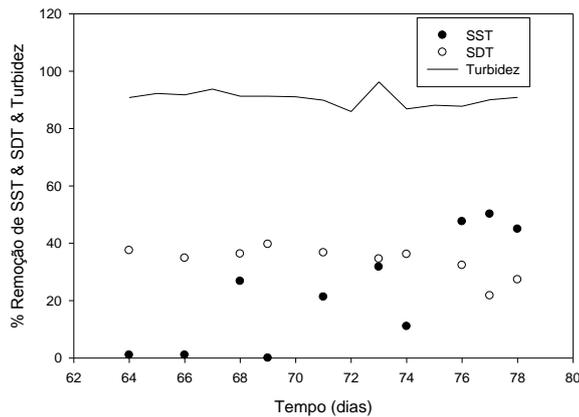


Figura II - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo.

Através da Figura II, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez é constante ao longo do tempo, obtendo-se remoções na ordem dos 96%. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve eficiências de remoção chegando até aos 50% e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 40%. No entanto, não houve diminuição de turbidez, SST e SDT com a alteração do tempo de arejamento.

Na Figura III podem-se observar os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

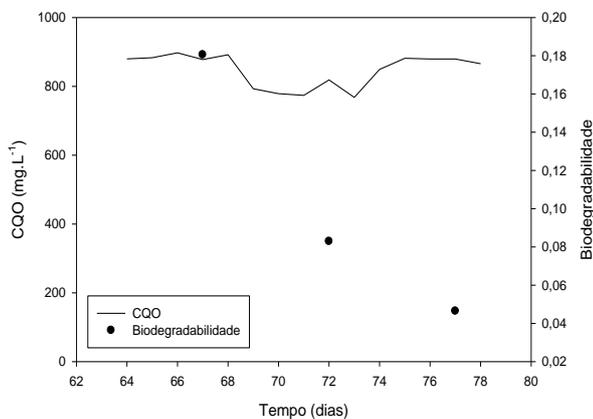


Figura III - Valores de biodegradabilidade e CQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ao longo do tempo.

Pela análise da Figura III é possível observar um período de adaptação até ao dia 68, sendo que logo após ocorre uma diminuição no valor de CQO até aos  $774 \text{ mg.L}^{-1}$  sendo constante até ao dia 73. Passado este tempo, o valor de CQO aumenta até os  $866 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esta Figura mostra um aumento na eficiência de remoção de CBO mostrando uma adaptação dos microorganismos para degradar a matéria biologicamente, passando a razão  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  de 0,18 para 0,05.

## ANEXO II - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias com pré-tratamento coagulação-floculação

Para dar início a este estudo foi alterado o tempo de retenção hidráulico, sendo alimentado ao reator um volume de coagulado de 750 mL novamente. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura IV, turbidez, SST e SDT presentes na Figura V e CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura VI.

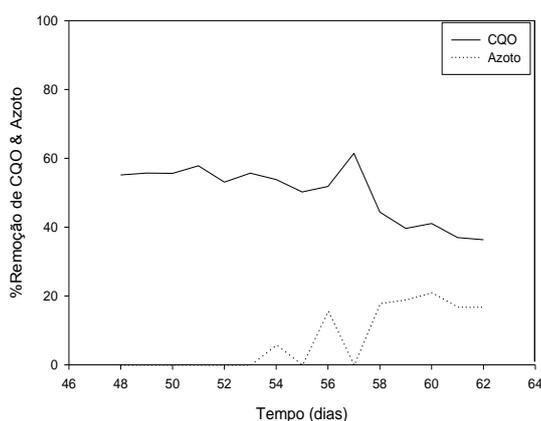


Figura IV – Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo.

Através da Figura IV, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 61% e 21% respectivamente. Verifica-se também que a eficiência de remoção de CQO diminui ligeiramente ao longo do tempo de 55% para 36%, enquanto que a eficiência de remoção de azoto aumenta ao longo do tempo de 0% para 17%, havendo inicialmente um período de adaptação até ao dia 53 e após este dia começou a haver remoção de azoto, ainda que com alguns decréscimos no dia 55 e 57 de 0% de remoção de azoto em ambos os dias. No entanto, não houve diminuição de azoto e CQO com a alteração do tempo de arejamento.

Na Figura V estão representados os valores da turbidez, SST e SDT ao longo do tempo.

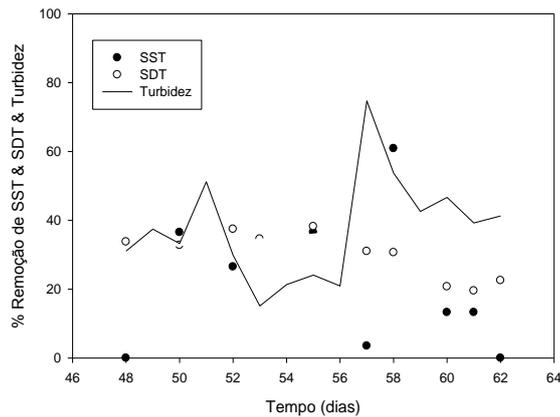


Figura V - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo.

Através da Figura V, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez aumentou ao longo do tempo, obtendo-se remoções na ordem dos 75%. Relativamente aos sólidos suspensos totais houve eficiências de remoção chegando até aos 61% e uma remoção de sólidos dissolvidos até cerca de 38%. No entanto, não houve remoção de SST, SDT e turbidez com a alteração do tempo de arejamento.

Na Figura VI estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade.

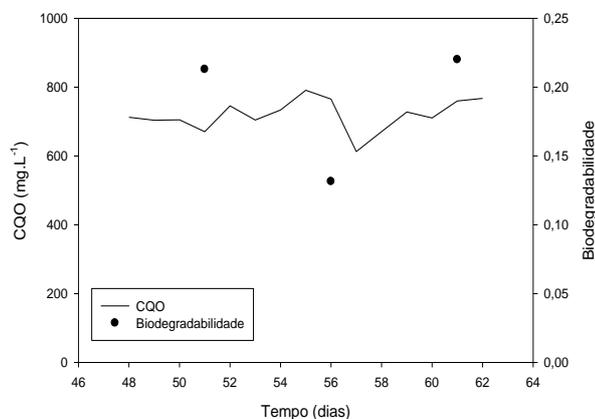


Figura VI - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo.

Pela análise da Figura VI é possível observar um valor de CQO aproximadamente constante (712,3 mg.L<sup>-1</sup> a 767,3 mg.L<sup>-1</sup>), uma vez que as moléculas orgânicas estão a ser degradadas ao longo do tempo, ainda que a uma velocidade relativamente constante. O valor de CBO<sub>5</sub> diminuiu no dia 56 de 0,21 para 0,13. No dia 61 ocorre um aumento deste parâmetro para 0,22 acompanhado de um aumento de CQO, não havendo degradação tanto biológica como química dos compostos.

### ANEXO III - Efeito do arejamento para um tempo de retenção hidráulico de 40 dias com pré-tratamento Fenton

Para este estudo, a alimentação feita ao reator foi com um tempo de retenção hidráulico de 40 dias, ou seja, 150 mL. Posto isto, foram recolhidas amostras diárias do efluente do reator, sendo analisados os parâmetros CQO e azoto representados na Figura VII, turbidez, SST e SDT presentes na Figura VIII e CBO<sub>5</sub> (feito semanalmente) representado na Figura IX.

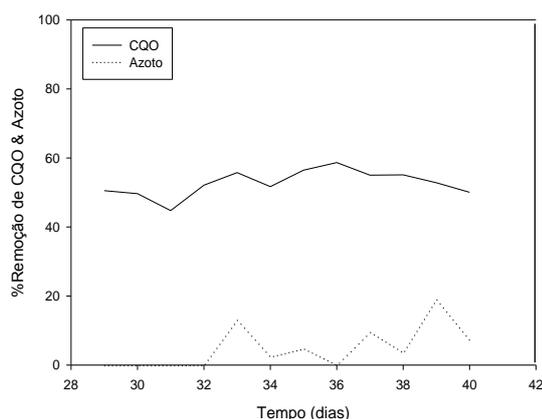


Figura VII - Percentagens de remoção de CQO e azoto em função do tempo.

Através da Figura VII, é possível verificar remoções de CQO e azoto até cerca de 59% e 19%, respetivamente. Inicialmente ocorreu uma adaptação dos microorganismos ao meio, sendo que a partir do dia 32 se começa a verificar alguma depuração e as eficiências de remoção de CQO e azoto atingem os valores de 52% e 13%, respetivamente. Após este dia ocorreu depuração de CQO até ao dia 40, obtendo-se um tempo da eficiência de remoção de CQO de 50%. A concentração de azoto oscilou, não tendo havido estabilização que pode ser justificada pela não adaptação dos microorganismos a esta quantidade de azoto. Com a alteração do tempo de arejamento verifica-se uma ligeira diminuição de azoto, contudo o CQO aumentou.

Na Figura VIII é possível comparar os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

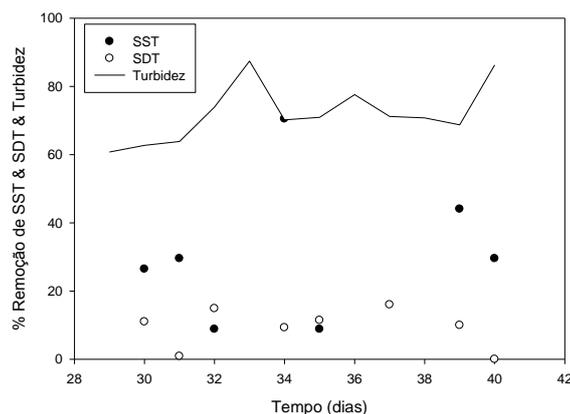


Figura VIII - Eficiências de remoção de turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos totais ao longo do tempo.

Através da Figura VIII, verifica-se que a eficiência de remoção de turbidez aumentou ao longo do tempo desde 61% até 86%, apresentando um pico no dia 33 de 87%. Nota-se também um período de adaptação dos microorganismos até ao dia 31 sendo que após este dia existe um aumento na eficiência de remoção. Relativamente aos SST obtiveram-se remoções entre 8% e 77%. A remoção de SDT manteve-se relativamente constante, apresentando baixas percentagens de remoção rondando os 15%. Com a alteração do tempo de arejamento houve uma diminuição da turbidez, no entanto os SST e SDT aumentaram.

Na Figura IX estão representados os valores de CQO e biodegradabilidade ao longo do tempo.

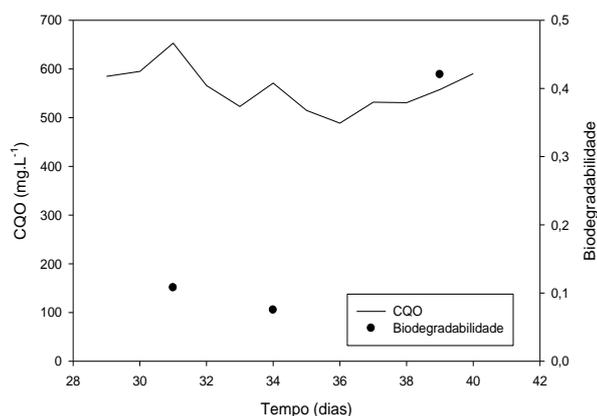


Figura IX - Valores de biodegradabilidade e CQO (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo do tempo.

Pela análise da Figura IX é possível observar uma ligeira diminuição no valor de CQO desde 585 mg.L<sup>-1</sup> até um valor de 489 mg.L<sup>-1</sup> no dia 36, uma vez que as moléculas orgânicas estão a ser degradadas ao longo do tempo. Contudo após este dia o valor de CQO aumenta até 590 mg.L<sup>-1</sup>. A biodegradabilidade diminuiu de 0,11 para 0,08 uma vez que há assimilação de compostos biodegradáveis por parte dos microorganismos, no entanto o valor no dia 39 sobe

para 0,42, tal como aconteceu com o CQO, o que significa que não se assimilou tudo o que é biodegradável. Este gráfico mostra um aumento na eficiência de remoção com o decorrer do ensaio, mostrando uma adaptação dos microorganismos até ao dia 36 com consequente aumento das eficiências de remoção quer de CQO como de CBO<sub>5</sub>, traduzindo a passagem de compostos refratários a compostos que são biologicamente assimiláveis.

ANEXO IV – Análise Microbiológica

Para fazer uma caracterização dos microorganismos presentes nas lamas foi realizada ao microscópio a sua análise de modo a identificar o tipo e número de espécies. Os resultados foram obtidos através do sobrenadante das amostras retiradas dos reatores e estão representados nas Tabelas I, II e III (para 25  $\mu\text{L}$ ) para o reator biológico alimentado sem pré-tratamento, pós coagulação/floculação e pós-Fenton, respetivamente.

Tabela I - Análise microbiológica realizada ao reator biológico sem pré-tratamento.

	Reator Biológico sem pré-tratamento					
	Protozoário ciliado séssil			Metazoário	Protozoário ciliado nadador	Protozoário flagelado
	Opercularia	Vorticella	Epistylis	Rotífero	Gloucoma	0
<b>Dia 16</b>	11	0	0	0	0	0
<b>Dia 24</b>	7	1	0	0	0	0
<b>Dia 29</b>	0	9	8	1	0	0
<b>Dia 33</b>	0	0	16	2	0	0
<b>Dia 44</b>	0	0	0	0	2	0
<b>Dia 50</b>	0	0	2	2	0	0
<b>Dia 54</b>	0	0	0	0	0	14

Tabela II - Análise microbiológica realizada ao reator biológico com pré-tratamento coagulação-floculação.

	Reator biológico com pré-tratamento coagulação-floculação								
	Protozoário ciliado séssil			Metazoário		Protozoario ciliado predador de flocos	Protozoário ciliado nadador		Protozoário flagelado
	Opercularia	Vorticella	Epistylis	Rotífero	Nematode	Drepanomonas revoluta	Paramecium	Spirostomum teres	Arcella
<b>Dia 8</b>	140	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Dia 16</b>	160	0	0	0	0	34	0	0	0
<b>Dia 21</b>	71	3	0	9	2	2	0	0	0
<b>Dia 36</b>	1	0	2	68	0	0	2	1	0
<b>Dia 42</b>	0	0	30	1	0	0	0	0	0
<b>Dia 46</b>	0	0	0	8	0	0	0	0	15

Tabela III - Análise microbiológica realizada ao reator biológico com pré-tratamento Fenton.

	Reator biológico com pré-tratamento Fenton			
	Protozoário ciliado sésil	Protozoário flagelado	Metazoário	Protozoário ciliado nadador
	Opercularia	Arcella	Rotífero	Gloucoma
<b>Dia 21</b>	24	19	34	0
<b>Dia 36</b>	6	28	3	8

Os protozoários desempenham um papel importante nos processos de purificação de águas residuais. Estes, melhoram a qualidade do efluente, mantêm a densidade e os níveis de atividade dos microorganismos. As características dos microorganismos dependem do fluxo de carga orgânica alimentada ao reator, dos processos de decomposição acelerados, tempo de renovação da biomassa e prevalência de organismos heterotróficos.

Os protozoários como ciliados, flagelados e amebas e de metazoários alimentam-se de partículas como bactérias suspensas. Os flagelados heterotróficos e os ciliados nadadores como o glaucoma estão presentes quando a carga orgânica é maior. As amebas e ciliados como *Epistylis plicatilis* e *Zoothamnium procerius* estão presentes quando existem baixos valores de CBO<sub>5</sub>. Num sistema de lamas ativadas que funcione bem pode-se observar o domínio de peritricos (*Vorticella* spp., *Carchesium* spp., *Zoothamnium* spp., *Epistylis* spp), hipótricos (*Aspidisca* spp., *Euplotes* spp.), citrófitos (*Chilodonella* spp., *Trochilia minuta*) ou amebas (*Arcella* spp., *Euglypha* spp.).

Os protozoários removem CBO<sub>5</sub> do efluente, CQO, sólidos em suspensão, entre outros parâmetros. Alguns protozoários como cílios podem alimentar-se de bactérias floculadas, contudo a maioria só pode assimilar partículas e bactérias em suspensão, sendo os principais removedores da turbidez do efluente.

Os ciliados estão presentes no tratamento de águas em grande número de indivíduos e espécies, alimentando-se maioritariamente de populações de bactérias dispersas.

À medida que os flagelados diminuem vai aumentando o número de ciliados nadadores, protozoários formadores de flocos e ciliados césseis.

Desde o início até à estabilização do processo observam-se três fases. Primeiro têm-se cílios de bactérias nadantes, e pequenos flagelados heterotróficos. À medida que as lamas vão crescendo crescem ciliados como os formadores de flocos e césseis. Por fim, quando já existe estabilização do meio, há um equilíbrio entre a carga orgânica e as lamas produzidas, removidas e recicladas.

Os ciliados de formação de flocos (hipotricios) diminuem com o aumento da carga orgânica enquanto que os ciliados césseis (perítricos) crescem numa grande variedade de lamas.

Quando Opercularias estão presentes em grande número isto traduz-se num baixo desempenho devido a estarem associadas a altas concentrações de  $\text{CBO}_5$  do efluente final. As amebas, principalmente Arcella e Euglypha, estão presentes quando existe remoção biológica de azoto, sendo caracterizadas por baixa carga, longo tempo de retenção de lamas e alto teor de oxigénio.

[Fonte]: Madoni, P., (2011), “Protozoa in wastewater treatment processes: A minireview”, Italian Journal of Zoology, 78:1, 3-11