



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

# **Eletrocoagulação de Lixiviados de Aterros Sanitários**

**Patrícia Sofia Spranger Luz**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Química Industrial**

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Ana Carreira Lopes

Covilhã, Junho de 2012



# Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à Resiestrela e à Universidade da Beira Interior por terem, respetivamente, cedido as amostras com que foi realizado o trabalho e facultado as condições físicas para a sua realização. Também à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FCT, quero deixar o meu agradecimento pelo financiamento deste trabalho, inserido no Projecto\_PTDC\_AAC-AMB\_103112\_2008, intitulado “Degradação eletroquímica de lixiviados de aterros sanitários”

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Carreira Lopes, por todos os conhecimentos transmitidos, apoio, disponibilidade, atenção e conselhos.

Quero agradecer também à Professora Doutora Maria José Pacheco pela disponibilidade, conhecimentos transmitidos e as risadas partilhadas. Agradeço também a Professora Doutora Maria de Lurdes Ciríaco, pela disponibilidade, colaboração e conhecimentos transmitidos.

Aos meus avós, pelo carinho e por permitirem a realização desta etapa. Sem eles não seria possível. À minha Mãe, Nando e aos meus irmãos, pelo carinho, paciência e força que sempre me deram.

Ao meu amigo e companheiro, Francisco Marques, que apesar de tudo, contribuiu para que alcançasse esta etapa. Pela sua amizade e honestidade que contribui para eu ser a pessoa que sou.

Às minhas amigas, Telma e Andreia, que apesar da distância estão sempre presentes. À Edite pela amizade, companheirismo e risadas partilhadas no laboratório. Ao Sílvio pela amizade e apoio, que estiveram presentes ao longo deste ano.

À Annabel pela convivência e pelos sorrisos partilhados. E principalmente pela ajuda e conhecimentos transmitidos, que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À Debora, pela sua colaboração e experiência transmitida, que permitiram a minha integração neste trabalho.

Aos professores da UBI e ao Departamento de Química que me acompanharam e tornaram possível a realização deste sonho.

Por último quero agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta etapa.

A todos,

Muito Obrigada!!

# Resumo

Neste trabalho estudou-se a aplicação de técnicas eletroquímicas de eletrocoagulação para a remoção de carga orgânica de lixiviados de aterros sanitários. As amostras de lixiviado usadas foram recolhidas em fevereiro, na Estação de Tratamento de Águas Lixivantes da Resiestrela, na Capinha, Fundão, à entrada do sistema biológico. Usaram-se ânodos consumíveis de ferro e a intensidade de corrente aplicada foi de 2,5 A. O volume usado em cada ensaio foi de 0,5 L e foram testadas diferentes condições experimentais, nomeadamente, o pH inicial do lixiviado, a existência de agitação durante os ensaios de eletrocoagulação e o efeito da diluição da amostra inicial de lixiviado. Os parâmetros de controlo usados para seguir a evolução dos ensaios foram a carência química de oxigénio (CQO), o carbono orgânico filtrado (COF), o azoto total, a condutividade e o pH.

Os resultados obtidos permitiram concluir que, ao fim de duas horas a eficiência da eletrocoagulação começa a diminuir, começando a remoção da CQO a apresentar diminuição na taxa de remoção. Os melhores resultados para a remoção absoluta da carga orgânica foram obtidos nos ensaios realizados a pH inicial de 6, logo seguidos pelos ensaios realizados a pH natural. Foram também os ensaios realizados a pH inicial 6, em particular durante a primeira hora de ensaio, que apresentaram uma maior remoção específica da CQO, quer por massa de Fe consumido quer por energia elétrica gasta. Contudo, os ensaios realizados a pH natural apresentaram também resultados muito promissores, tendo a vantagem de não necessitarem da correção inicial do pH.

**Palavras - Chave:** *Aterros Sanitários; Lixiviados; Eletrocoagulação*

# Abstract

In this work, the application of electrocoagulation techniques for the removal of organic load from sanitary landfill leachates was studied. The leachate samples used were collected in February, at the entrance of the biological treatment, in the Leachate Treatment Plant of Resiestrela, in Capinha, Fundão. Iron consumable anodes were used in the electrocoagulation assays and the intensity of the applied current was 2.5 A. The volume used in each assay was 0.5 L and different experimental conditions were tested, namely, different initial pH of the leachate, existence of stirring during the tests and effect of leachate samples dilution. The control parameters used to monitor the progress of the tests were chemical oxygen demand (COD), filtered organic carbon (CO<sub>f</sub>), total nitrogen, conductivity and pH.

The results showed that, after two hours of electrocoagulation, efficiency decreases, with the consequent decrease in the COD removal rate. The best results for the complete removal of the organic load were obtained in tests carried out at an initial pH of 6, immediately followed by tests at natural pH. Tests run at an initial pH of 6 have also shown, particularly during the first hour, higher specific removal of COD, per mass of Fe and per electrical energy consumed. However, tests conducted at natural pH also showed promising results, with the advantage of not requiring initial pH adjustment.

**Key words:** *Sanitary Landfill; Leachates; Electrocoagulation*

# Lista de símbolos e abreviaturas

CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CO <sub>f</sub>	Carbono Orgânico Filtrado
CQ	Coagulação Química
CQO	Carência Química de Oxigênio
DP	Desvio Padrão
EC	Eletrocoagulação
E <sub>sp</sub>	Consumo de Energia Específico
ETAL	Estação de Tratamento de Águas Lixivantes
ETRS	Estação de Tratamento de Resíduos Sólidos
F	Constante de Faraday
I	Intensidade de Corrente
NT	Azoto Total
NTK	Azoto Total de Kjeldahl
OI	Osmose inversa
POA	Processos oxidativos avançados
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SBR	Reatores Descontínuos Sequenciais
SBRA	Reatores descontínuos sequenciais anaeróbios
SD	Sólidos dissolvidos
SS	Sólidos suspensos
ST	Sólidos totais
θ	Tempo
TOC	Carbono Orgânico Total
U	Diferença de Potencial
UF	Ultrafiltração

# Índice

<b>Capítulo 1 - Introdução e Objetivos.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos.....</b>	<b>2</b>
2.1. Resíduos Sólidos Urbanos .....	2
2.2. Aterros Sanitários .....	4
2.3. Lixiviados de aterros sanitários .....	6
2.4. Tratamento de Lixiviados.....	7
2.4.1. Transferência de Lixiviados .....	8
2.4.2. Tratamento Biológico .....	8
2.4.3. Tratamentos Físico-Químicos .....	10
2.4.4 Tratamento por Membranas.....	12
2.4.5 Tratamentos Eletroquímicos .....	14
<b>Capítulo 3 - Materiais e Métodos .....</b>	<b>21</b>
3.1 - Reagentes .....	21
3.2 - Parâmetros de Controle .....	22
3.3 - Ensaio de Eletrocoagulação.....	23
<b>Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....</b>	<b>25</b>
4.1 - Ensaio de Eletrocoagulação.....	26
4.1.1 - Amostras sem diluição.....	26
4.1.1.1 - Análise da variação da CQO .....	26
4.1.1.2 - Análise da variação de CO <sub>f</sub> , NT, condutividade e pH .....	33
4.1.2 - Amostras com diluição .....	35
4.1.3 - Comparação de resultados.....	37
4.2 - Cálculo do consumo de ferro e de energia elétrica .....	40
<b>Bibliografia .....</b>	<b>45</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>48</b>

# Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

O tratamento de resíduos sólidos urbanos tornou-se problema sério devido ao aumento da população mundial e a alterações nos hábitos de consumo. O aterro sanitário é um dos métodos mais usados em todo o mundo para a gestão dos resíduos sólidos urbanos. Durante ou após a operação do aterro sanitário, são produzidos lixiviados devido à humidade dos resíduos no local, a reações químicas e físicas de eliminação de resíduos, à percolação da água das chuvas e ao aumento do nível da água subterrânea (Veli *et al.*, 2008). A necessidade de tratar estes lixiviados é premente, uma vez que os lixiviados possuem quantidades de compostos orgânicos e refratários elevadas. Este facto conduz a uma baixa biodegradabilidade e, consequentemente, à fraca eficácia do tratamento biológico no tratamento destes lixiviados nas Estações de Tratamento de Águas Lixiviantes (ETAL). Desta forma, a necessidade de implementar pré-tratamentos e/ou pós-tratamentos, que complementem os tratamentos biológicos, tornou-se cada vez mais importante.

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a aplicação da eletrocoagulação para a redução da carga orgânica de lixiviados de aterros sanitários. Para atingir este objetivo foram colhidas amostras nos lixiviados do aterro sanitário da Resiestrela, na Capinha, Concelho do Fundão, que foram submetidas ao processo eletroquímico de eletrocoagulação, com ânodos consumíveis de ferro, tendo-se testado diferentes condições experimentais.

O trabalho realizado, aqui descrito, encontra-se organizado em quatro partes distintas. O Capítulo 2, onde, depois de uma breve descrição da complexidade dos lixiviados, se apresenta o estado da arte dos principais processos usados no tratamento dos lixiviados de aterros sanitários, dando-se especial ênfase às técnicas eletroquímicas e, em particular, aos processos de eletrocoagulação/eletrofloculação.

No Capítulo 3 listam-se os reagentes e descrevem-se as principais técnicas de análise usadas para o controlo dos ensaios de eletrocoagulação, embora a descrição detalhada das técnicas esteja nos Anexos. Neste capítulo apresentam-se também descrições dos ensaios de eletrocoagulação e das diferentes condições experimentais testadas.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais para os ensaios realizados, que são também aqui comentados, tirando-se algumas conclusões. Contudo, as principais conclusões estão no Capítulo 5, onde também se indicam algumas previsões para trabalho futuro.

## Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos

À medida que se verifica o desenvolvimento das sociedades e, conseqüentemente, a melhoria da qualidade de vida dos habitantes, acumulam-se enormes quantidades de resíduos, principalmente nos grandes centros urbanos. Desta forma, torna-se necessário criar políticas de gestão de resíduos sólidos, traçando alternativas de eliminação ou até mesmo de reutilização destes resíduos sólidos. Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos relacionados com os resíduos sólidos urbanos, nomeadamente, sobre os aterros sanitários e os principais processos para tratar os lixiviados formados nesses aterros.

### 2.1. Resíduos Sólidos Urbanos

Na legislação portuguesa, as políticas de gestão dos resíduos sólidos, contendo alternativas de eliminação ou até mesmo de reutilização destes resíduos sólidos em Portugal, estão contidas no Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro. Por reutilização entende-se a reintrodução, sem alterações significativas, de substâncias, objetos ou produtos nos circuitos de produção ou de consumo de forma a evitar a produção de resíduos.

O Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, estabelece o regime jurídico da disposição de resíduos em aterro, os requisitos gerais a observar na conceção, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, incluindo características técnicas específicas para cada classe de aterros. Descrevem-se, em seguida, as principais características das diferentes classes de resíduos de acordo com o referido Decreto-Lei.

**Resíduo hospitalar** - resíduo resultante de atividades médicas desenvolvidas em unidades de prestação de cuidados de saúde, em atividades de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em atividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos, tais como acupunctura, piercings e tatuagens;

**Resíduo industrial** - resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água;

**Resíduo inerte** - resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer

outro tipo de reação física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afetar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma susceptível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cujos lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas;

**Resíduo perigoso** - resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduos;

**Resíduo urbano** - resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações;

Os resíduos sólidos urbanos (RSU), vulgarmente designados por lixo, constituem um dos problemas das sociedades modernas. Para além da degradação da paisagem, a deposição inadequada dos resíduos sólidos apresenta vários aspetos negativos, de que se destacam:

- poluição dos terrenos e recursos aquíferos subterrâneos por lixiviação de substâncias tóxicas presentes nos resíduos, em particular as que não sofrem biodegradação e que se podem acumular nas cadeias alimentares;
- dispersão do “lixo” devido a condições meteorológicas;
- libertação de metano, proveniente da biodegradação, que pode contribuir para o efeito de estufa e/ou dar origem a explosões e incêndios;
- incineração fortuita na lixeira, que pode levar à libertação de gases tóxicos para a atmosfera.

Na Figura 1 apresenta-se um esquema de tratamento de resíduos sólidos numa Estação de Tratamento de Resíduos Sólidos (ETRS), que mostra o destino final após várias operações de tratamento dos resíduos.

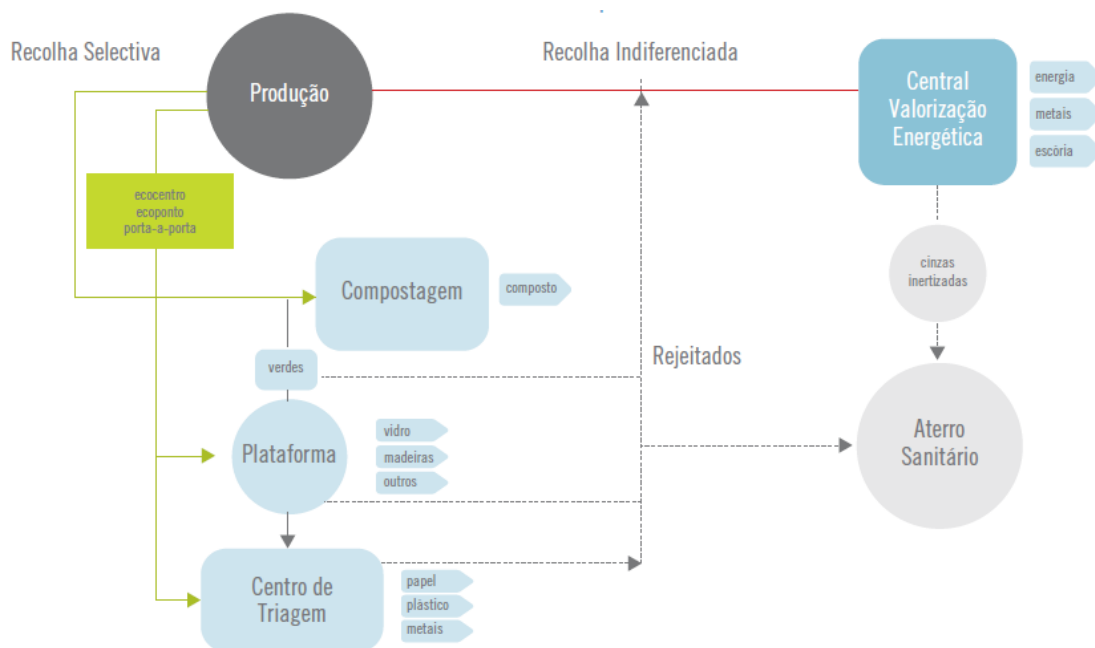


Figura 1 - Esquema de tratamento de resíduos sólidos numa ETRS.<sup>1</sup>

## 2.2. Aterros Sanitários

O crescimento da população e o aumento de materiais de consumo têm originado quantidades cada vez maiores de resíduos sólidos urbanos. Assim, a deposição em aterro sanitário torna-se importante para lidar com os resíduos sólidos gerados (Bashir *et al.*, 2009).

Segundo o Decreto-Lei nº 183/2009, de 10 de Agosto, entende-se por aterro a instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural, incluindo:

- i) As instalações de eliminação internas, considerando-se como tal os aterros onde o produtor de resíduos efetua a sua própria eliminação de resíduos no local de produção;
- ii) Uma instalação permanente, considerando-se como tal a que tiver uma vida útil superior a um ano, usada para armazenagem temporária.

A disposição final de resíduos sólidos urbanos e industriais em aterro sanitário continua a ser um método amplamente aceite e utilizado principalmente devido às suas vantagens económicas (Renou, *et al.*, 2008; Pi *et al.*, 2009; Guo, *et al.*, 2010; Panizza *et al.*, 2010; Orkun and Kuleyin, 2010; Li *et al.*, 2011). Estudos comparativos entre os diversos meios possíveis de eliminação dos resíduos sólidos urbanos (aterros, incineração, compostagem, etc) têm mostrado que o processo mais barato, em termos de exploração e de custos de capital, é

<sup>1</sup> [http://www.lipor.pt/upload/Lipor/ficheiros/Plano%20Estrat%C3%A9gico\\_2007\\_20016.pdf](http://www.lipor.pt/upload/Lipor/ficheiros/Plano%20Estrat%C3%A9gico_2007_20016.pdf) (acedido em 19-6-2012)



## 2.3. Lixiviados de aterros sanitários

Os lixiviados de aterros sanitários são definidos como efluentes aquosos gerados como consequência da percolação da chuva através dos resíduos sólidos. Contêm um grande número de compostos, alguns dos quais podem causar problemas na saúde humana e na natureza quando libertados no ambiente natural, nomeadamente, poluentes orgânicos, azoto amoniacal, sais inorgânicos, metais pesados e compostos xenobióticos (Renou *et al.*, 2008; Bashir *et al.*, 2009; Panizza *et al.*, 2010; Aziz *et al.*, 2010). A sua composição química pode ser afetada por vários fatores, como a idade do aterro, a precipitação sazonal e a origem dos resíduos (Panizza *et al.*, 2010). Assim, a composição do lixiviado e a concentração de contaminantes depende da composição dos resíduos sólidos depositados no aterro e da sua idade. Geralmente os aterros são classificados como: “jovem” para menos de 5 anos; “meia idade” para 5-10 anos; “velho” para mais 10 anos (Veli *et al.*, 2008; Panizza *et al.*, 2010). Em geral, os lixiviados dos aterros “jovens” possuem cargas poluentes muito mais elevadas do que os “velhos” (Bashir *et al.*, 2010), embora estes últimos tenham uma biodegradabilidade inferior (Zhao *et al.*, 2010a).

As características de um lixiviado podem ser representadas por parâmetros básicos, nomeadamente, carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO), BOD/CQO, pH, sólidos suspensos (SS), azoto de Kjeldahl (NTK), azoto amoniacal e metais pesados (Renou *et al.*, 2008). Na tabela 1 apresentam-se as características típicas de lixiviados jovens e velhos.

Face às composições apresentadas por estes dois tipos de lixiviados, é crucial o seu tratamento, uma vez que lixiviados não tratados podem permear os solos, poluindo-os, misturar-se com águas subterrâneas e superficiais, tornando-as inadequadas para fins humanos ou mesmo desaconselhando a sua utilização para qualquer outro fim (Zhao *et al.*, 2010b).

Tabela 1 - Características típicas de lixiviado (Deng and Englehardt, 2007).

	Lixiviado	
	Jovem (< 1-2 anos)	Velho (> 5-10 anos)
pH	6	6,6 - 7,5
CQO (mg/L)	3000 - 60000	100 - 500
CBO <sub>5</sub> /CQO	0,6 - 1,0	0 - 0,3
COT (mg/L)	1500 - 20000	80 - 160
TSS (mg/L)	200 - 2000	100 - 400
N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	10 - 800	20 - 40
N-Orgânico (mg/L)	10 - 800	80 - 120
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	200 - 3000	100 - 400
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	50 - 15000	50 - 200
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	50 - 1000	20 - 50
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	200 - 3000	100 - 400

## 2.4. Tratamento de Lixiviados

Os métodos existentes para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários podem ser classificados como químicos, físicos ou biológicos. Os métodos físicos mais utilizados são o arejamento, e a filtração por membranas. A coagulação-floculação, a precipitação química e os métodos de oxidação química ou eletroquímica encontram-se entre os métodos químicos mais usados. (Guo *et al.*, 2010). Descrevem-se, em seguida, alguns dos métodos disponíveis para o tratamento deste tipo de lixiviados.

## 2.4.1. Transferência de Lixiviados

A transferência de lixiviados para sistemas de tratamento de esgoto doméstico e a reciclagem do lixiviado ao aterro são dois sistemas usados para a resolução do problema colocado pela existência das águas lixiviantes.

✓ Tratamento combinado com esgoto doméstico

Há alguns anos este tratamento era comum no tratamento de lixiviado devido à sua manutenção fácil e ao reduzido custo de operação. Porém, esta opção tem sido posta em causa devido à presença de compostos orgânicos inibitórios, com baixa biodegradabilidade e à presença de metais pesados no lixiviado, o que reduz a eficiência do tratamento e conduz a um aumento da concentração destes constituintes no efluente. Um argumento a favor deste tratamento alternativo, é o facto de não ser necessário adicionar fósforo e azoto, uma vez que o primeiro se encontra no esgoto doméstico e o segundo no lixiviado (Renou *et al.*, 2008).

✓ Reciclagem

A reciclagem do lixiviado tem sido utilizada nos últimos dez anos, visto ser uma das opções disponíveis menos cara. Um dos benefícios desta técnica é o facto do aumento de recirculação de lixiviado aumentar o teor de humidade num sistema de reator controlado e promover a distribuição de nutrientes e enzimas. Desta forma, não só aumenta a qualidade do lixiviado como também diminui o tempo necessário à estabilização de várias décadas para 2 a 3 anos (Renou *et al.*, 2008).

## 2.4.2. Tratamento Biológico

Devido à sua fiabilidade, simplicidade e razão custo-eficiência elevada, o tratamento biológico é o mais comum no tratamento da maior parte dos lixiviados contendo altas concentrações de BOD. A biodegradação é realizada por microrganismos que podem degradar os compostos orgânicos, obtendo-se dióxido de carbono em condições aeróbias e biogás (uma mistura que contém essencialmente CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), em condições anaeróbias (Renou *et al.*,

2008). No entanto, este método pode ser aplicado apenas no tratamento de lixiviados jovens, uma vez que aí a concentração de metais pesados é baixa; a reduzida biodegradabilidade dos outros tipos de lixiviados, impede que este processo seja efetivo (Zhao *et al.*, 2010a).

#### ✓ Tratamento Aeróbio

O tratamento aeróbio deve permitir uma redução parcial de poluentes orgânicos biodegradáveis e também deve conduzir à nitrificação do azoto amoniacal. Os processos biológicos aeróbios baseados no crescimento de biomassa suspensa, tais como lagoas arejadas, lamas ativadas e reatores descontínuos sequenciais (SBR) têm sido amplamente estudados e aplicados (Renou *et al.*, 2008).

As lagoas arejadas são geralmente vistas como um método eficaz para a remoção de agentes patogênicos, compostos orgânicos e inorgânicos, e de custos de operação e manutenção reduzidos. Estes atributos fazem delas escolhas populares para o tratamento de águas residuais (Renou *et al.*, 2008).

O processo de lamas ativadas é muito aplicado como tratamento de águas residuais e como co-tratamento de lixiviados e esgoto. No entanto, nas últimas décadas este método mostrou ser insuficiente para lidar com lixiviados de aterros sanitários, apesar de poder ser eficiente na remoção de carbono orgânico, nutrientes e teor de azoto, apresenta demasiadas desvantagens, tais como (Renou *et al.*, 2008):

- sedimentação inadequada e necessidade de mais arejamento;
- alto custo energético e produção de lamas;
- inibição microbiana, devido à elevada concentração de azoto amoniacal.

O sistema SBR é adequado para os processos nitrificação e desnitrificação, uma vez que fornece um regime de exploração compatível com a oxidação do carbono orgânico e a nitrificação. A grande flexibilidade deste processo é particularmente importante quando se considera o tratamento de lixiviados com um elevado grau de variabilidade em termos de qualidade e quantidade (Renou *et al.*, 2008).

#### ✓ Tratamento Anaeróbio

O tratamento anaeróbio é adequado para tratar efluentes de elevada carga orgânica, tais como lixiviados de aterros jovens. Contrariamente aos processos aeróbios, a digestão anaeróbia conserva energia e produz muito poucos sólidos, embora as velocidades de reação

sejam baixas. Além disso, é possível utilizar o metano produzido para aquecer o digestor, que trabalha geralmente a 35 °C (Wiszniewski *et al.*, 2006; Renou *et al.*, 2008). Podem ser utilizados diferentes reatores, tais como, filtros anaeróbios, reatores descontínuos sequenciais anaeróbios (SBRA) (Wiszniewski *et al.*, 2006).

As principais vantagens deste processo são (Wiszniewski *et al.*, 2006):

- a elevada eficiência na remoção de substrato (> 90% de BOD);
- ser necessário um teor reduzido de fósforo, como nutriente, para o crescimento das bactérias anaeróbias;
- uma produção reduzida de lamas;
- um baixo consumo energético;
- a produção de biogás, que pode ser reaproveitada.

As principais desvantagens residem (Wiszniewski *et al.*, 2006):

- nos metais pesados podem dificultar a digestão;
- na toxicidade do amoníaco e na dificuldade em eliminá-lo;
- no facto de ser sensível a alterações de pH e de temperatura.

## 2.4.3. Tratamentos Físico-Químicos

### ✓ Coagulação/floculação

A coagulação/floculação tem sido utilizada para remoção de CQO, cor, turbidez e SS (Bashir *et al.*, 2009). Pode ser utilizada com sucesso no tratamento de lixiviados de aterros velhos. É muito usada como um pré-tratamento para a osmose inversa ou o tratamento biológico, ou como um passo de tratamento de polimento final, a fim de remover matéria orgânica não biodegradável. O sulfato de alumínio, o sulfato ferroso e o sulfato-cloro férrico tem sido os coagulantes mais usados, embora possam ser usados polímeros sintéticos e biofloculantes. Existem trabalhos publicados da ação de biofloculantes em comparação com os coagulantes inorgânicos tradicionais, para a diminuição de ácidos húmicos (Renou *et al.*, 2008).

Vários estudos têm sido relatados na análise de coagulação-floculação para o tratamento de lixiviados, visando a otimização do processo, ou seja, a seleção do coagulante mais apropriado, a identificação das melhores condições experimentais e a avaliação do pH ótimo. Porém, este tratamento apresenta desvantagens, como a produção de lamas consistentes e o aumento da concentração de alumínio ou ferro na fase líquida (Renou *et al.*, 2008).

✓ Precipitação Química

A precipitação química tem sido muito utilizada como pré-tratamento com o objetivo de remover o azoto amoniacal. Alguns estudos confirmaram que o desempenho do processo de lamas ativadas poderia ser significativamente afetado por uma elevada concentração de azoto amoniacal, pois a remoção de CQO diminui de 95% para 79% quando a concentração de azoto amoniacal no efluente aumenta de 50 para 800 mg L<sup>-1</sup> (Renou et al., 2008). Nestes casos, a precipitação química pode ser usada para aumentar o rendimento dos processos biológicos.

✓ Adsorção

A adsorção de poluentes em carbono ativado em colunas, ou na forma de pó, proporciona uma melhor redução dos níveis de CQO bastante melhor que a resultante do uso de métodos químicos, qualquer que seja a concentração da matéria orgânica. A principal desvantagem deste método é a necessidade de regeneração frequente das colunas ou, em alternativa, um consumo elevado de carvão ativado em pó.

A adsorção por carvão ativado tem sido utilizado juntamente como o tratamento biológico para o tratamento eficaz de lixiviado de aterro. Os compostos não biodegradáveis, a CQO inerte e a cor podem ser reduzidas por este processo a níveis aceitáveis para lixiviados tratados biologicamente (Renou et al., 2008).

✓ Air stripping

O esgotamento de soluções é o método mais comum para eliminar elevadas concentrações de azoto amoniacal no tratamento de águas residuais. Por norma, encontram-se níveis elevados de azoto amoniacal nos lixiviados e este método pode ser bem sucedido para a eliminação deste poluente. Para que este método seja eficiente é necessário usar valores de pH elevados e tratar o gás libertado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl. No entanto, este método apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente, o NH<sub>3</sub> que é libertado para a atmosfera, podendo causar um grave problema de poluição se o amoníaco não for bem absorvido nas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl. Outros problemas na torre de extração são causados pelo carbonato de cálcio utilizado no ajuste do pH e a formação de espumas, o que impõe a utilização de torres de extração grande (Renou et al., 2008).

✓ Oxidação Química

A oxidação química é um método que pode ser usado para o tratamento de efluentes contendo compostos refratários, como os lixiviados. Recentemente, tem-se verificado um interesse crescente em processos apelidados de processos oxidativos avançados (POA) (Renou *et al.*, 2008). A maioria deles, com exceção da ozonização simples que utiliza apenas O<sub>3</sub>, usa uma combinação de oxidantes fortes, tais como, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, irradiação ultravioleta, ultrasons ou feixe de elétrons e catalisadores (íons metálicos de transição ou fotocatalisadores), tais como íons de ferro (oxidação de Fenton) e TiO<sub>2</sub> (Renou *et al.*, 2008; Vilar *et al.*, 2011; Cortez, *et al.*, 2011). No entanto, verificam-se alguns inconvenientes na aplicação de POAs dos quais se destacam os consumos elevados de energia elétrica e a necessidade de doses elevadas de oxidante para ocorrer a mineralização completa dos poluentes, tornando os processos economicamente caros (Renou *et al.*, 2008; Wiszniowski *et al.*, 2006).

## 2.4.4 Tratamento por Membranas

A microfiltração, a nanofiltração, a ultrafiltração, e a osmose inversa são os principais processos de membrana aplicados no tratamento de lixiviado de aterros sanitários (Renou *et al.*, 2008).

✓ Microfiltração

A microfiltração é eficaz na remoção de coloides e de material em suspensão. Porém, não pode ser utilizado sozinho, sendo usado como um pré-tratamento de outro processo de membranas, como ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (Renou *et al.*, 2008).

✓ Nanofiltração

A tecnologia de nanofiltração tem uma abordagem versátil para alcançar vários objetivos da qualidade da água, tais como, controle de contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbianos. As membranas de nanofiltração estudadas normalmente são feitas de filmes poliméricos com um cut-off molecular entre 200 e 2000 Da. A alta taxa de rejeição de íons sulfatos e de matéria orgânica dissolvida, juntamente com a baixa rejeição de cloreto de sódio, reduz o volume do concentrado. Porém, a aplicação bem sucedida desta tecnologia requer um controlo eficaz das incrustações da membrana. Na realidade, um grande gama de constituintes podem contribuir para a formação de incrustações na membrana, como substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, partículas coloidais e suspensas (Renou *et al.*, 2008).

✓ Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é eficaz para eliminar macromoléculas e pequenas partículas, mas é fortemente dependente do tipo de material que constitui a membrana. A UF por ser utilizada como ferramenta para fracionar matéria orgânica e também avaliar a massa molecular predominante de poluentes orgânicos. Por outro lado, testes do permeado da membrana pode fornecer informação sobre a recalcitrância e a toxicidade das frações permeadas (Renou *et al.*, 2008).

✓ Osmose Inversa

A osmose inversa (OI) parece ser um dos métodos mais promissores e eficiente entre os novos processos de tratamento de lixiviados. No passado, vários estudos realizados tanto em laboratório como à escala industrial, demonstraram elevados desempenhos da OI na separação de poluentes de lixiviados. No entanto, dois problemas foram identificados como grandes inconvenientes para aplicação destes processos no tratamento de lixiviados, que são a formação de incrustações na membrana (impondo a necessidade de um pré-tratamento extensivo ou a limpeza química das membranas, resultando numa vida curta das membranas e diminuindo a produtividade do processo) e a geração de grande volume de concentrado (que tem de ser descarregado ou ainda tratado) (Renou *et al.*, 2008).

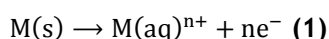
## 2.4.5 Tratamentos Eletroquímicos

Nos últimos anos, métodos eletroquímicos foram aplicados no tratamento de matéria orgânica com elevada toxicidade e baixa degradabilidade biológica. Métodos tais como, eletrocoagulação (EC), oxidação eletroquímica e eletro-foto-oxidação foram frequentemente utilizados no tratamento de águas residuais origem têxtil e da indústria do azeite. No tratamento de lixiviado estes métodos também se tornaram importantes. Na maioria dos estudos, especialmente o método de oxidação eletroquímica, foi estudado com o objetivo de aumentar a eficiência do método, testando vários parâmetros, nomeadamente, materiais do ânodo que tenham elevada atividade eletrocatalítica e elevado potencial de produção de oxigénio ativo (Atmaca, 2009).

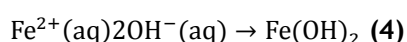
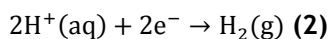
### ✓ Electrocoagulação/Flotação

A eletrocoagulação (EC) é uma técnica eletroquímica considerada bastante simples, que requer equipamento básico e que pode reduzir consideravelmente a carga orgânica (Ilhan *et al.*, 2008). A EC envolve a produção de coagulantes *in situ* por aplicação de uma diferença de potencial entre os eléctrodos através de uma fonte de corrente externa, levando à oxidação do ânodo (Martínez-Huitle and Brillas, 2009). A quantidade de metal dissolvido ou depositado depende da quantidade de electricidade que passa através da solução (Liu *et al.*, 2010). A reação que descreve a oxidação do metal M de que é formado o ânodo é a seguinte:

No ânodo:

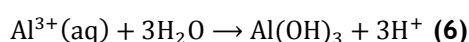
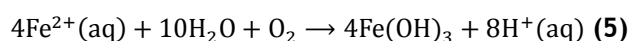


No cátodo, em meio ácido pode dar-se a reação de formação do H<sub>2</sub> por redução dos protões (reação 2) ou em meio alcalino por redução da H<sub>2</sub>O (reação 3). Em ambos os casos, o pH aumenta durante a eletrólise e os iões Fe<sup>2+</sup> reagem para formar hidróxidos metálicos (reação 4).



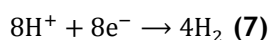
O OH<sup>-</sup> produzido na reação 4 causa um aumento do pH durante a eletrólise (Martínez-Huitle and Brillas, 2009).

Os metais mais usados como ânodos são o Fe e o Al, dando origem, respectivamente, aos íons Fe<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> que se hidrolizam imediatamente a ferro polimérico ou hidróxido de alumínio na presença de O<sub>2</sub>. Estes hidróxidos poliméricos, como Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>2+</sup>, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OH)<sup>2+</sup>, Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> e Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> ou Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, Al(OH)<sup>4-</sup>, Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub><sup>3+</sup>, Al<sub>7</sub>(OH)<sub>17</sub><sup>4+</sup>, são excelentes agentes coagulantes. Os gases envolvidos no eléctrodo podem colapsar e causar flotação das partículas coaguladas (Mollah *et al*, 2004; Liu *et al*, 2010).



Quando se utilizam ânodos de ferro, Fe(OH)<sub>3</sub> precipita a pH superior a 5,5 (Martínez-Huitle and Brillas, 2009).

Os prótons produzidos nas reações 5 e 6 podem ser diretamente reduzidos a H<sub>2</sub> gasoso no cátodo, segundo a reação 7 (Ilhan *et al*, 2008; Martínez-Huitle and Brillas, 2009).



Em meio ácido, a pH inferior a 5, é dissolvida uma quantidade de ânodo de ferro maior do que a esperada pela lei de Faraday, devido ao ataque químico de prótons. (Martínez-Huitle and Brillas, 2009).

#### Principais fatores que influenciam a EC:

##### Densidade de Corrente

A densidade de corrente aplicada é importante na EC uma vez que é o único parâmetro operacional que pode ser controlado diretamente. Neste sistema, a densidade de corrente determina a quantidade de íons Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> que são libertados dos respectivos eléctrodos (Chen, 2004).

##### Temperatura

A temperatura tem influência na EC. Estudos efetuados sobre a oxidação/dissolução de ânodos de Al no intervalo de temperatura de 2 a 90 °C concluíram que a eficiência de

corrente relativa ao ânodo de Al aumenta rapidamente quando a temperatura da mistura reacional varia de 2 a 30 °C. O aumento da temperatura vai acelerar a velocidade de destruição da membrana de óxido, aumentando a eficiência de corrente. Porém, quando a temperatura sobe acima de 60 °C a eficiência de corrente começa a baixar. Neste caso, o volume do colóide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  diminui e os poros formados no ânodo de Al fecham-se. Estes fatores devem ser responsáveis pela diminuição da eficiência de corrente (Liu *et al*, 2010; Chen, 2004).

### pH

O pH da solução tem um papel importante nos processos de EC (Liu *et al*, 2010). Os efeitos do pH de misturas reacionais ou de águas residuais na EC refletem-se na eficiência de corrente e na solubilidade dos hidróxidos de metal formados.

Geralmente a eficiência de corrente dos processos de EC com alumínio é mais elevada em condições ácidas ou alcalinas do que em condições neutras. O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes, sendo a melhor remoção de poluente obtida a pH próximo de 7. O consumo de energia é, no entanto, maior a pH neutro, devido à variação da condutividade. Para condutividades elevadas o efeito de pH não é significativo (Chen, 2004).

Na gama de pH 4 - 9 formam-se  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ . A superfície destes compostos é carregada positivamente o que pode levar à neutralização eletroquímica por adsorção.

A pH > 10, forma-se maioritariamente  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e o efeito de coagulação baixa rapidamente. A pH baixo,  $\text{Al}^{3+}$  é o ião maioritário e não tem efeito coagulante.

A evolução de  $\text{H}_2$  no cátodo irá aumentar a concentração de  $\text{OH}^-$ . Assim, o pH na solução aquosa aumenta quando o pH da água original está no intervalo 4 - 9. No entanto, quando o pH da água original é maior do que 9, o pH da água tratada irá diminuir (Liu *et al*, 2010).

### Materiais dos Elétrodo

A Coagulação Química (CQ) e a EC baseiam-se no mesmo fenómeno no qual as partículas carregadas em suspensão coloidal são neutralizadas por colisão mútua com iões de hidróxidos metálicos e aglomerados, seguido de sedimentação e flutuação. A diferença entre EC e CQ é principalmente a forma como o ferro ou alumínio são facultados à solução. A EC é um processo que consiste em criar flocos de hidróxido metálico por eletrodissolução de ânodos solúveis (Fe ou Al) enquanto que a CQ consiste em hidrolisar sais metálicos, de ferro ou alumínio, sendo os sulfatos e os cloretos férricos e de alumínio os mais usados como coagulantes no tratamento de água. Algumas vantagens da EC relativamente CQ são (Liu *et al*, 2010):

1. Na coagulação química, a hidrólise de sais metálicos conduz a uma diminuição do pH, sendo sempre necessário corrigir o pH do efluente. A coagulação química é altamente sensível às variações do pH e uma coagulação eficaz é obtida a pH 6-7. Na eletrocoagulação, o efeito da neutralização torna-se efetivo numa gama ampla de pH entre 4 e 9.
2. Os flocos formados pela EC, apesar de similares aos da CQ, tendem a ser maiores, contendo menos ligações com a água, sendo resistentes ao ácido e muito mais estáveis. A CQ é sempre seguida de uma sedimentação e uma filtração, enquanto que o processo de EC pode ser seguido pela sedimentação ou flutuação naturais. As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar os poluentes para a superfície da solução, onde podem ser mais facilmente concentrados e removidos.
3. As lamas formadas pela EC são facilmente fixáveis e fáceis de separar da água porque são compostas maioritariamente de óxidos/hidróxidos metálicos. Apesar disto, esta é uma técnica de baixa produção de lamas.
4. O uso de produtos químicos é evitado no processo de EC. Assim, não é preciso neutralizar o excesso de químicos e é evitada uma poluição secundária causada por substâncias químicas que são adicionadas, pois na EC apenas se verifica a solubilização dos ânodos.
5. O processo de EC tem a vantagem de tratar o efluente com temperaturas baixas e baixa turvação. Nestas condições, a CQ tem dificuldade em encontrar um resultado satisfatório.
6. A EC requer equipamento simples e é fácil de operar.

As principais desvantagens da EC são (Martínez-Huitle and Brillas, 2009)

- Passivação do ânodo pela deposição de lamas nos eléctrodos, que pode inibir o processo eletrolítico no modo de operação contínuo.
- Altas concentrações de iões ferro e alumínio no efluente, que têm que ser removidas posteriormente.

Na Figura 3 apresenta-se um esquema do mecanismo reacional de eletrocoagulação/eletrofloculação.

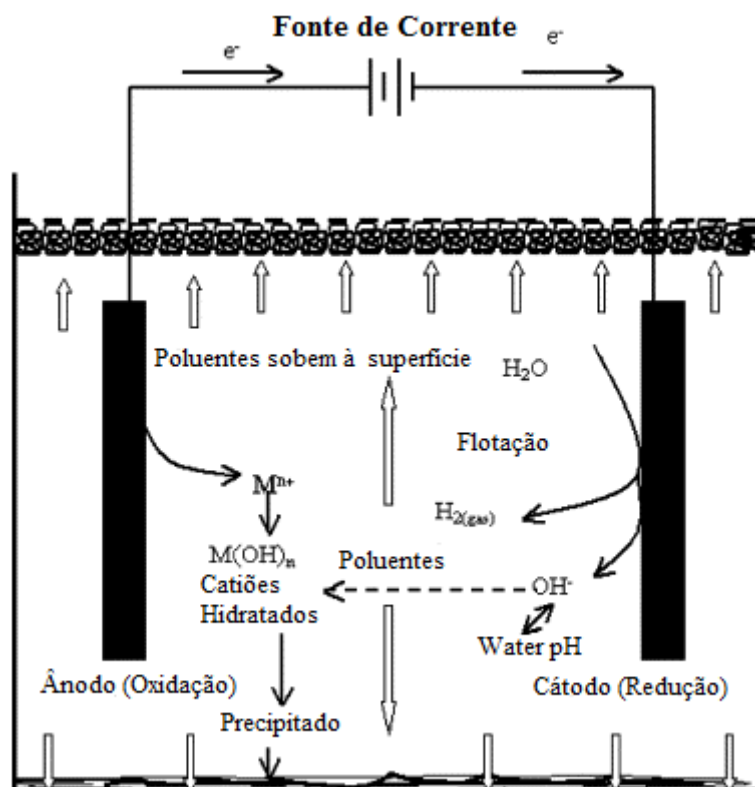


Figura 3 - Esquema do processo de eletrocoagulação (adaptado de Mollah *et al*, 2004).

A eletrocoagulação é eficiente na remoção de sólidos suspensos bem como óleos e gorduras. Provou-se ser eficaz no tratamento de água potável, para operações marinhas e mesmo para o abastecimento de água para processos industriais (Chen, 2004).

#### ✓ Oxidação Eletroquímica

A oxidação eletroquímica tem sido amplamente investigada como um meio eficaz de controle de poluição da água e no tratamento de águas residuais. Uma vantagem importante da oxidação eletroquímica é oxidar poluentes orgânicos em  $\text{CO}_2$  e água a fim de evitar um problema de mudança de uma fase para outra dos contaminantes. Também, a operação a temperatura ambiente e pressão atmosférica impede volatilização e a descarga dos resíduos que não são tratados e a reação pode ser simplesmente terminada (Deng and Englehardt, 2007). O processo de oxidação eletroquímica é particularmente interessante uma vez que os elétrons fornecidos permitem uma versátil, eficiente, facilmente automatizável e limpa tecnologia (Panizza *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido propostos como uma alternativa eficiente e emergente para o tratamento de efluentes que contêm poluentes

tóxicos ou refratários. Muitos processos, tais como, oxidação de Fenton, ozonização, oxidação eletroquímica e os seus processos combinados, foram investigados (Zhou *et al.*, 2011).

Durante a oxidação eletroquímica os poluentes podem ser oxidados quer directamente como indirectamente (Deng and Englehardt, 2007; Primo *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2011), isto é, no ânodo, alguns compostos podem ser directamente oxidados. Além disso, reações de oxidação podem ocorrer no seio da solução através de espécies oxidantes geradas electroliticamente. Propõe-se que a degradação de amoníaco ocorre principalmente devido ao processo de oxidação indirecta na presença de iões cloreto. No entanto, a oxidação de amoníaco pode levar a formação de iões nitrato (Primo *et al.*, 2009).

A Figura 4 ilustra os diferentes mecanismos de oxidação (Anglada, *et al.*, 2009):

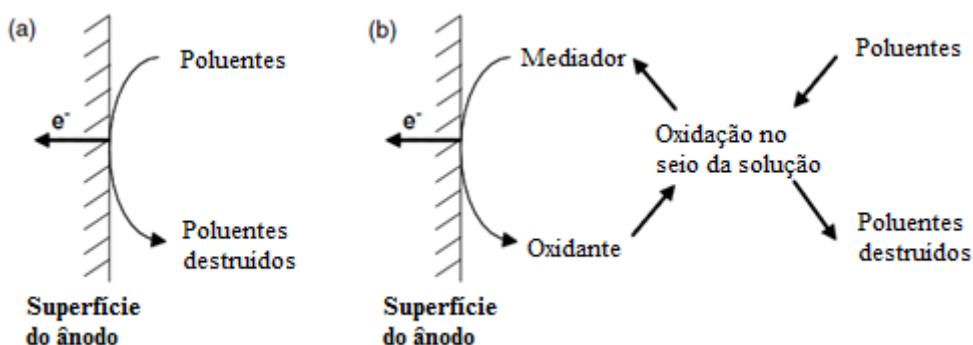
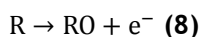


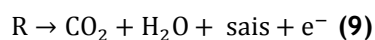
Figura 4 - Diferentes mecanismos de oxidação eletroquímica, (a) oxidação directa e (b) oxidação indirecta (adaptado de Anglada *et al.*, 2009).

Na oxidação directa os poluentes são destruídos directamente na superfície do ânodo e pode tomar duas vias diferentes:

**Conversão eletroquímica:** os compostos orgânicos são apenas parcialmente oxidados (reação 8), podendo ser necessário um tratamento subsequente.

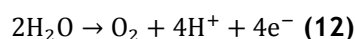
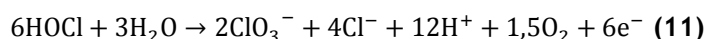
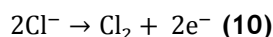


**Combustão eletroquímica:** os compostos orgânicos são transformados em água, dióxido de carbono, inorgânicos e outros componentes (reação 9).



Na oxidação indireta onde um mediador (HClO, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, HO· e outros) é eletroquimicamente gerado para efetuar a oxidação (Deng and Englehardt, 2007; Anglada *et al.*, 2009). As reações responsáveis pela oxidação indireta durante a oxidação eletroquímica são as seguintes (Deng and Englehardt, 2007):

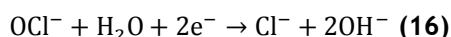
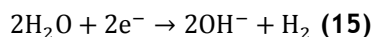
Reações anódicas:



Reações no seio da solução:



Reações catódicas:



#### ✓ Eletro-Fenton

Existem sistemas híbridos que consistem em processos de oxidação diferentes, tais como oxidação Fenton sendo um método frequentemente usado com o objetivo de aumentara eficiência dos métodos eletroquímicos (Atmaca, 2009).

O processo Fenton tem atraído grande interesse devido à sua capacidade de gerar radicais hidroxilo (HO·) através da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por Fe<sup>2+</sup> em condições ácidas. Além disso, pode ser aplicada a uma vasta gama de poluentes orgânicos, devido à sua simplicidade e facilidade de aplicação em condições suaves de temperatura e pressão. A eficiência deste processo pode ser consideravelmente melhorada pela aplicação de eletricidade para gerar radicais HO· adicionais, chamando assim, processo eletro-Fenton. O processo eletro-Fenton inclui as vantagens combinadas de eletroquímica e os métodos de tratamento Fenton. Este processo permite a produção de mais radicais HO· sendo reforçada a oxidação dos compostos orgânicos. Em meio ácido, o poder oxidante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser melhorado com o método eletro-Fenton, onde uma pequena quantidade de Fe<sup>2+</sup> é adicionada como catalisador na solução contaminada, para gerar HO· e Fe<sup>3+</sup> das reações de Fenton (Mohajeri *et al.*, 2010).

## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

O efluente utilizado neste trabalho foi recolhido à entrada do tratamento biológico numa ETRS. A amostra recolhida foi caracterizada tendo em conta os seguintes parâmetros: CQO, COF, sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), azoto amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) e azoto de Kjeldhal (NTK). Todas as análises foram efetuadas de acordo com o Standard Methods, encontrando-se as técnicas usadas, respectivamente, nos anexos 1 a 3. Durante os ensaios de eletrocoagulação foram recolhidas amostras às quais foram efetuadas as seguintes análises: CQO, Carbono Orgânico Filtrado (COF), Azoto Total (NT), pH e condutividade.

Nos pontos seguintes descrevem-se os reagentes, os métodos e as técnicas utilizadas ao longo do trabalho.

### 3.1 - Reagentes

Na Tabela 2 encontram-se listados os reagentes usados para as várias determinações analíticas, bem como o seu grau de pureza e marca.

**Tabela 2** - Reagentes utilizados na eletrocoagulação e nos métodos de análise.

	Reagentes	Grau de Pureza	Marca
<i>Ensaio de EC e determinações COF</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97%	Sigma-Aldrich
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	99%	Panreac
CQO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97%	Sigma-Aldrich
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,5%	Carlo Erba
	HgSO <sub>4</sub>	99%	Fluka
	FeH <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	99,5	Merck
	NaOH	98%	Panreac
<i>N-NH<sub>3</sub> e TKN</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95-97%	Sigma-Aldrich
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99,8%	Panreac
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,8%	AnalAR NORMAPUR
	CuSO <sub>4</sub>	99-100,5%	Merck
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,4%	AnalAR NORMAPUR
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	99,5-105%	Scharlau

## 3.2 - Parâmetros de Controlo

Todos os parâmetros de controlo foram determinados de acordo os métodos que se encontram nos anexos 1 a 3.

✓ Carência Química de Oxigénio

A CQO foi determinada em todas as amostras após o ensaio de EC. A determinação foi através do método tritrimétrico em refluxo fechado (anexo 1).

O digestor utilizado foi um Spectroquant TR 420 e o titulador automático foi da Metrohm, 876 Dosimat plus

✓ Carbono Orgânico filtrado e Azoto total

O COf e o azoto total foram determinados em todas as amostras após o tratamento de EC, utilizando o equipamento Total Organic Carbon Analyzer da Shimadzu, TOC-V CSH. O método usado para determinar este parâmetro foi o método da combustão a alta temperatura. Antes de proceder à medida do COf no referido aparelho, as amostras da EC foram filtradas com filtros de 1 µm e acidificadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de forma a atingir pH 3 - 4.

✓ pH

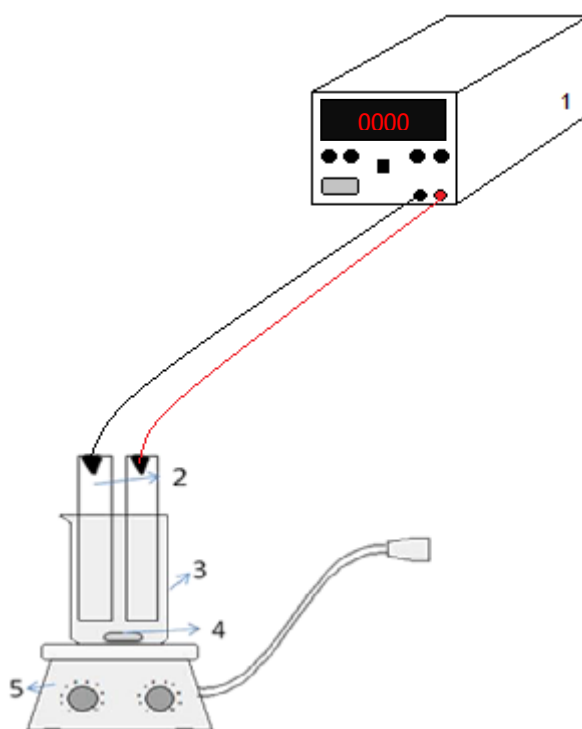
Mediu-se o pH das amostras recolhidas ao longo dos ensaios de EC no equipamento pHmeter HI 931400.

✓ Condutividade

As medidas de condutividade das amostras recolhidas ao longo dos ensaios de EC foram efetuadas com um condutímetro Mettler Toledo.

### 3.3 - Ensaios de Eletrocoagulação

Após a caracterização inicial das amostras, realizaram-se os ensaios de eletrocoagulação, com o objetivo de precipitar a matéria, suspensa e dissolvida, existente no lixiviado. Numa primeira fase de tratamento com EC, foram feitos ensaios de otimização das condições a aplicar, tendo-se variado primeiro a diferença de potencial aplicada (entre 6 e 12 V). Verificou-se que não havia uma boa reprodutibilidade das condições experimentais, pelo que se passou a aplicar uma intensidade de corrente constante, 2,5 A, apresentando-se nesta dissertação apenas estes últimos resultados. Foram realizados ensaios de 3 horas a pH natural, pH 6 e a pH 4, com agitação (100 rpm) e sem agitação, com diluição (1:2) e sem diluição. A Tabela 3 apresenta um resumo dos ensaios realizados. Todos os ensaios foram repetidos, tendo sido efetuados dois a cinco ensaios para cada condição experimental a testar, e as amostras recolhidas a intervalos de tempo diferentes, para inferir da reprodutibilidade dos resultados experimentais. O tratamento foi realizado com ânodos e cátodos de ferro, ambos com áreas de 40 cm<sup>2</sup>. A Figura 5 ilustra o esquema de montagem experimental usada na EC.



**Figura 5** - Montagem experimental usada no tratamento de EC. Legenda: 1 - Fonte de alimentação; 2 - Elétrodos de ferro; 3 - Célula contendo o lixiviado; 4 - Agitador magnético; 5 - Placa de agitação.

**Tabela 3** - Resumo das várias condições aplicadas ao longo dos ensaios realizados com uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A.

Diluição	Agitação	pH inicial
1:1	sem	4
	sem	6
	sem	natural (8,3)
	Com (100 rpm)	natural (8,...)
1:2	sem	natural (8,3)

## Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Este capítulo encontra-se dividido em duas partes: a primeira, onde são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de eletrocoagulação das amostras de lixiviado, e a segunda, que contém cálculos relacionados com remoções específicas de carga orgânica por consumo de ferro e de energia elétrica.

As amostras utilizadas neste estudo foram obtidas no aterro sanitário da Resistrela, na Capinha, Concelho do Fundão. As amostras foram recolhidas no tanque de equalização, à entrada do tratamento biológico aí existente, em Fevereiro de 2012. Nas Tabelas 4 e 5 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização da amostra recolhida. Para a determinação da CQO e do CO<sub>f</sub> foram ensaiadas diferentes diluições, tendo-se verificado que as mais adequadas eram, respetivamente, 1:50 e 1:200 Esta é uma amostra típica de um lixiviado novo, dada a sua CQO.

**Tabela 4** - Resultados de CQO e CO<sub>f</sub> obtidos na caracterização da amostra.

Diluição CQO	CQO/ mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	Diluição CO <sub>f</sub>	CO <sub>f</sub> / mg.L <sup>-1</sup>
1:50	17622	1:100	7196
1:25	17517		
1:20	17515	1:200	7310
1:10	10325		

**Tabela 5** - Resultados de condutividade, pH, ST, SS, SD, azoto amoniacal e azoto total de Kjeldahl obtidos na caracterização da amostra.

Condutividade (15 °C)/ ms.cm <sup>-1</sup>	pH	ST/g.L <sup>-1</sup>	SS/g.L <sup>-1</sup>	SD/g.L <sup>-1</sup>	N-NH <sub>3</sub> / mg.L <sup>-1</sup>	NTK / mg.L <sup>-1</sup>
29,4	8,37	23,70	1,15	22,70	44,85	51,41

## 4.1 - Ensaios de Eletrocoagulação

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos para as diferentes condições experimentais ensaiadas, tal como se encontra descrito na Tabela 3. Tal como já foi referido anteriormente, todos os ensaios aqui apresentados foram realizados a uma intensidade de corrente aplicada de 2,5 A.

Cada uma das diferentes condições experimentais ensaiadas for repetida, uma ou várias vezes. Para evitar grandes variações no volume dos ensaios e, em simultâneo, haver determinações da CQO a intervalos de tempos reduzidos, as amostras em cada uma das repetições foram recolhidas a tempos diferentes. Deste modo, por vezes, para um determinado tempo, temos apenas um valor do parâmetro em estudo, ao qual continuamos a chamar incorretamente “média”, e para o qual, conseqüentemente, não existe desvio padrão. A esses valores médios da CQO foram ajustadas equações do 3º grau. Na realidade, em alguns dos casos o ajuste de uma exponencial ou equação do 2º grau podia ter sido conseguido, com resultados igualmente bons. Contudo, por razões de consistência, foram sempre ajustadas equações do 3º grau.

Para os outros parâmetros de análise usados neste estudo, CO<sub>f</sub>, NT, pH e condutividade, as determinações não foram tão exaustivas, apesar de terem sido calculadas sempre para mais do que um ensaio. Contudo, serão apresentados apenas os resultados para o ensaio em que foram recolhidas mais amostras e que, portanto, apresenta um maior número de resultados.

### 4.1.1 - Amostras sem diluição

Foram realizados ensaios de EC às amostras de lixiviado sem diluição a pH inicial natural, com e sem agitação, e a pH 6 e pH 4, sem agitação. Nas duas sub-secções seguintes apresentam-se, respetivamente, os resultados obtidos para a variação ao longo do tempo da CQO e dos restantes parâmetros controlados, CO<sub>f</sub>, NT condutividade e pH.

#### 4.1.1.1 - Análise da variação da CQO

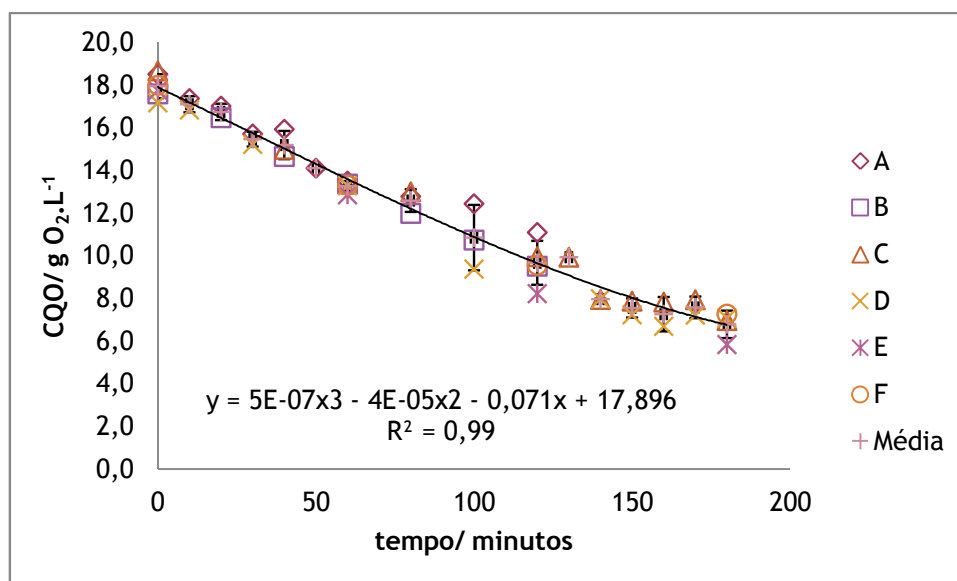
##### ✓ Ensaios a pH natural sem agitação

Realizaram-se 6 ensaios de EC a pH natural, sem agitação, de forma a determinar a evolução da CQO ao longo do tempo de ensaio. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6 e na

Figura 6, que também contém informação relativa à média e ao desvio padrão para os resultados obtidos nos diferentes ensaios.

**Tabela 6** - Resultados de CQO obtidos nos ensaios de EC a pH natural sem agitação, com a respetiva média e desvio padrão.

t / min	CQO / g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>						Média	DP
	A	B	C	D	E	F		
0	18,51	17,58	18,66	17,17	17,75	17,99	17,94	0,57
10	17,37			16,83			17,10	0,38
20	17,01	16,47					16,74	0,38
30	15,71			15,22			15,46	0,35
40	15,93	14,65	14,99				15,19	0,66
50	14,11						14,11	
60	13,50	13,36		13,28	12,86	13,31	13,26	0,24
80	12,78	11,99	13,00				12,59	0,53
100	12,44	10,74		9,38			10,85	1,53
120	11,09	9,51	9,96		8,23	9,55	9,67	1,03
130			9,93				9,93	
140			7,96	7,98			7,97	0,02
150			7,87	7,24			7,56	0,45
160			7,83	6,69			7,26	0,80
170			7,94	7,22			7,58	0,51
180			6,97	7,07	5,84	7,27	6,79	0,64



**Figura 6** - Variação da CQO ao longo do tempo para as amostras recolhidas no ensaio de EC a pH natural sem agitação. A equação refere-se à linha ajustada à média de todos os ensaios, A a F, realizados.

Consultando a Tabela 6 podemos concluir que, em média, para as 3 h de ensaio foram removidos cerca de 11 g O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, o que corresponde a uma remoção de CQO de 62%.

A análise da Figura 6 permite verificar que para o tempo de 180 minutos se começa a verificar a tendência para a formação de um patamar na curva ajustada aos dados experimentais o que significa que se está perto de se atingir o máximo de remoção de CQO com uma eficiência energética aceitável.

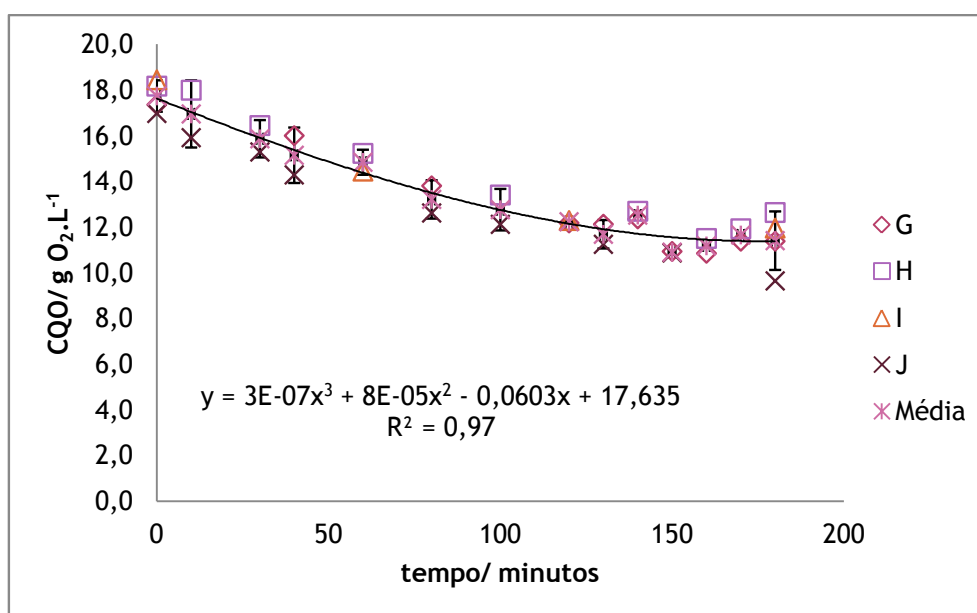
#### ✓ Ensaio a pH natural com agitação

Nos 4 ensaios de EC realizados a pH natural com agitação (100 rpm), cujos resultados de CQO se encontram na Tabela 7 e na Figura 7, verifica-se, tal como no caso anterior, uma boa reprodutibilidade dos resultados. A curva ajustada à média dos resultados apresenta uma clara tendência para formar um patamar a tempo inferior ao verificado no ensaio sem agitação. Este facto traduz-se numa remoção de CQO menor, que foi aqui de apenas 36% ao fim de 3 h.

Nestes ensaios pretendia-se minimizar problemas de passivação do elétrodo, aumentando a eficiência EC. Porém, a remoção da CQO foi menor, provavelmente porque a agitação destruía os flocos formados.

**Tabela 7** - Resultados da variação da CQO para as amostras recolhidas nos ensaios de EC realizados a pH natural com agitação.

CQO / g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>						
t / min	G	H	I	J	Média	DP
0	17,36	18,17	18,45	16,98	17,74	0,69
10		18,00		15,92	16,96	1,47
30		16,45		15,29	15,87	0,82
40	16,01			14,29	15,15	1,21
60		15,23	14,45		14,84	0,55
80	13,81			12,62	13,21	0,84
100		13,41		12,12	12,76	0,91
120	12,18		12,29		12,24	
130	12,13			11,25	11,69	0,62
140	12,36	12,70			12,53	
150	10,94			10,87	10,90	
160	10,86	11,50			11,18	
170	11,38	11,93			11,66	
180	11,38	12,64	11,96	9,65	11,41	1,28



**Figura 7** - Valores da CQO das amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios de EC realizados a pH natural com agitação, A equação refere-se à linha ajustada à média de todos os ensaios realizados.

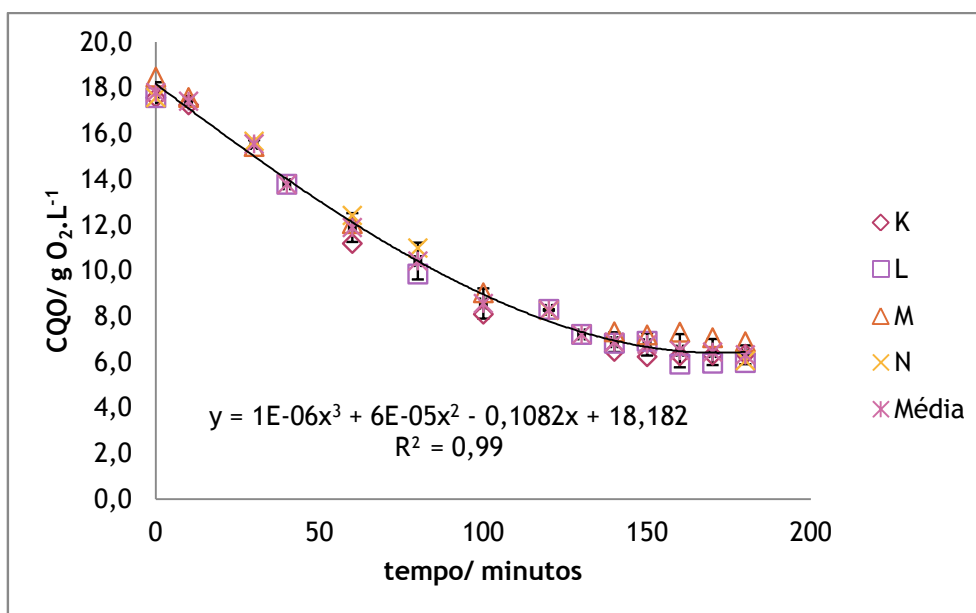
✓ Ensaio a pH 6 sem agitação

Para os 4 ensaios de EC realizadas a pH inicial 6 sem agitação, cujos resultados da CQO para as amostras recolhidas se encontram na Tabela 8 e Figura 8, o pH da amostra foi ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes de iniciar o ensaio de EC.

Mais uma vez, foi obtido o ajuste de uma equação do 3º grau aos resultados experimentais com uma boa correlação, observando-se a formação de um patamar para tempos superiores a 160 min. A remoção total de CQO nas 3 h de ensaios foi de 64%, ligeiramente superior ao valor observado para o ensaio em que não foi efetuada correção ao pH inicial da suspensão.

**Tabela 8** - Resultados de CQO obtidos para as amostras recolhidas nos ensaios de EC a pH 6 sem agitação, bem como a média e o desvio padrão para esses resultados.

t / min	CQO/ g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>					Média	DP
	K	L	M	N			
0	17,58	17,58	18,48	17,58		17,80	0,45
10	17,26		17,58			17,42	0,23
30			15,44	15,67		15,55	0,16
40		13,79				13,79	
60	11,19		12,06	12,42		11,89	0,63
80		9,86		10,99		10,43	0,81
100	8,10		9,04			8,57	0,66
120		8,31		8,26		8,28	0,03
130		7,21				7,21	
140	6,47	6,83	7,33			6,87	0,43
150	6,24	6,91	7,19			6,78	0,49
160	6,28	5,91	7,31			6,50	0,73
170	6,30	5,95	7,07			6,44	0,57
180	6,35	5,98	6,89	6,07		6,32	0,41



**Figura 8** - Variação da CQO ao longo do tempo par os diferentes ensaios de EC realizados a pH 6 sem agitação. A equação refere-se à linha ajustada à média de todos os ensaios realizados.

✓ Ensaios a pH 4, sem agitação

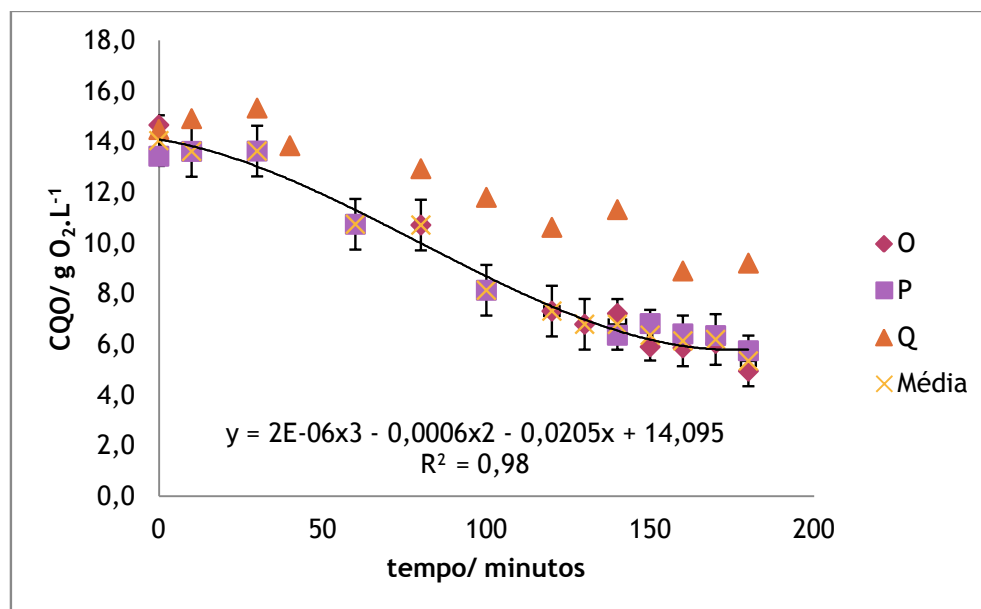
Foram realizados 3 ensaios de EC a pH inicial 4, tendo-se efetuado a correção ao pH com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> antes de iniciar o ensaio de EC. Os resultados obtidos para a variação da CQO nos diferentes ensaios encontram-se na Tabela 9 e na Figura 9. A média e o desvio padrão apresentados na tabela foram calculados apenas com dois dos ensaios, O e P, uma vez que os resultados obtidos no ensaio Q se afastam muito dos obtidos nos outros ensaios, tal como se pode verificar na Figura 9. Este resultado diferente, ainda que com um andamento idêntico, deve estar relacionado com algum erro experimental cometido.

Uma equação do 3º grau também se ajusta com uma boa correlação à média dos resultados experimentais obtidos, apresentando uma espécie de patamar inicial, para além do já habitual patamar final. O andamento inicial da curva deve estar relacionado com a formação, no início do ensaio, de partículas muito finas, que vão posteriormente dar origem aos agregados, que sedimentam. Estas partículas finas levam mais tempo a sedimentar e “contaminam” com mais facilidade as amostras recolhidas para a determinação da CQO, dando origem a valores mais elevados.

No cômputo geral, a remoção da CQO foi inferior à dos outros ensaios realizados sem agitação, tendo sido de 53%.

**Tabela 9** - Resultados da CQO para as amostras recolhidas nos ensaios de EC realizados a pH 4 sem agitação.

CQO / mg L-1					
t / min	O	P	Q	Média	DP
0	14,66	13,42	14,48	14,04	0,67
10		13,61	14,91	13,61	0,92
30		13,63	15,32	13,63	1,20
40			13,84		
60		10,74		10,74	
80	10,71		12,93	10,71	1,57
100		8,13	11,80	8,13	2,59
120	7,31		10,62	7,31	2,34
130	6,79			6,79	
140	7,21	6,35	11,32	6,78	2,65
150	5,90	6,82		6,36	0,65
160	5,86	6,41	8,89	6,13	1,62
170	6,04	6,34		6,19	0,22
180	4,94	5,74	9,20	5,34	2,27



**Figura 9** - Valores da CQO para as amostras recolhidas ao longo do tempo de EC para o ensaio realizado a pH 4 sem agitação. A equação refere-se à linha ajustada à média dos ensaios O e P.

### 4.1.1.2 - Análise da variação de COf, NT, condutividade e pH

Na Tabela 10 e na Figura 10 encontram-se os resultados obtidos para as variações de COf e de NT nos ensaios realizados a pH natural, sem e com agitação, e a pH 4 e 6, sem agitação. As remoções globais de COf para as diferentes condições experimentais apresentam posições relativas semelhantes às observadas para a CQO, o que é explicado pelo facto da remoção da carga orgânica nos ensaios de eletrocoagulação se dar essencialmente por floculação/coagulação, com apenas uma reduzida remoção de carga orgânica por oxidação anódica.

Quanto às remoções de azoto total, são bastante mais reduzidas e com um padrão idêntico ao observado pelo COf e pela CQO. Esta menor remoção do NT pode estar relacionada com o facto do azoto total englobar diferentes formas de azoto, e o processo de EC poder ser mais adequado para a remoção de algumas das formas.

Quanto à variação do pH, independentemente do seu valor inicial, observa-se um aumento ao longo dos ensaios, sendo o valor final do pH das suspensões ao fim de 3 h de aproximadamente 13. Esta subida do pH está relacionada com a formação de hidróxidos, que estão na base da formação de flocos, e que irá levar à remoção da carga orgânica da suspensão.

Em relação à variação da condutividade ao longo dos ensaios, observam-se que ao longo dos ensaios realizados a diferentes condições experimentais sucessivos aumentos e reduções. Estes períodos devem estar relacionados, respetivamente, com fases de maior formação de hidróxidos, com elevada condutividade, com fases de formação de flocos e consequente precipitação e redução de condutividade.

**Tabela 10** - Remoções de COf e de NT obtidas nos ensaios de EC a pH natural, sem e com agitação, e a pH 4 e 6, sem agitação.

Remoção %	COf	NT
1:1 - pH nat - s/ agitação	60	37
1:1 - pH nat - c/ agitação 100 rpm	50	28
1:1 - pH 6 - s/ agitação	70	43
261:1 - pH 4 - s/ agitação	57	33

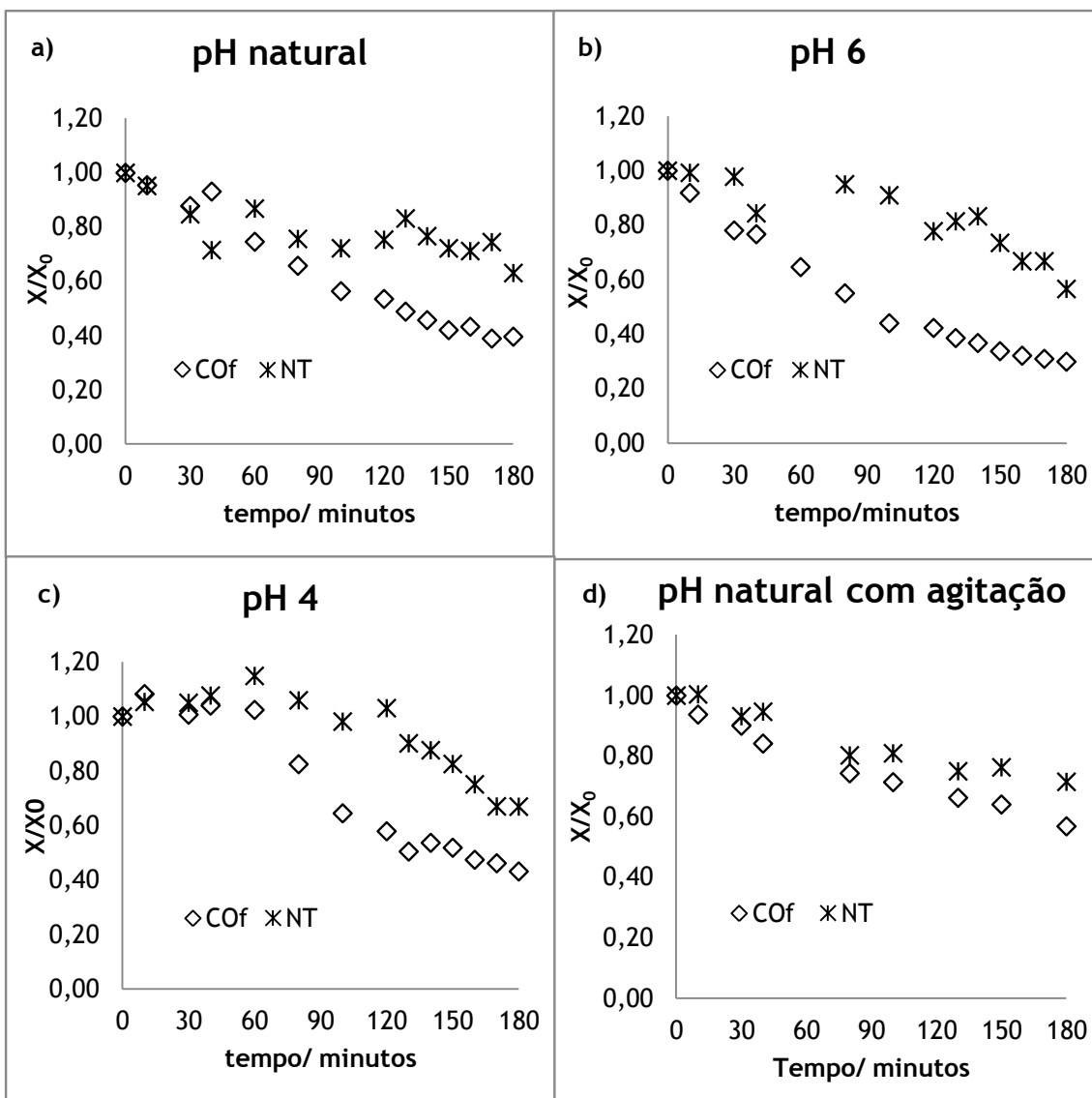


Figura 10 - Variação da COf e NT relativos no tempo para as amostras recolhidas nos ensaios de EC: a) pH natural sem agitação; b) pH 6 sem agitação; c) pH 4 sem agitação; d) pH natural com agitação.

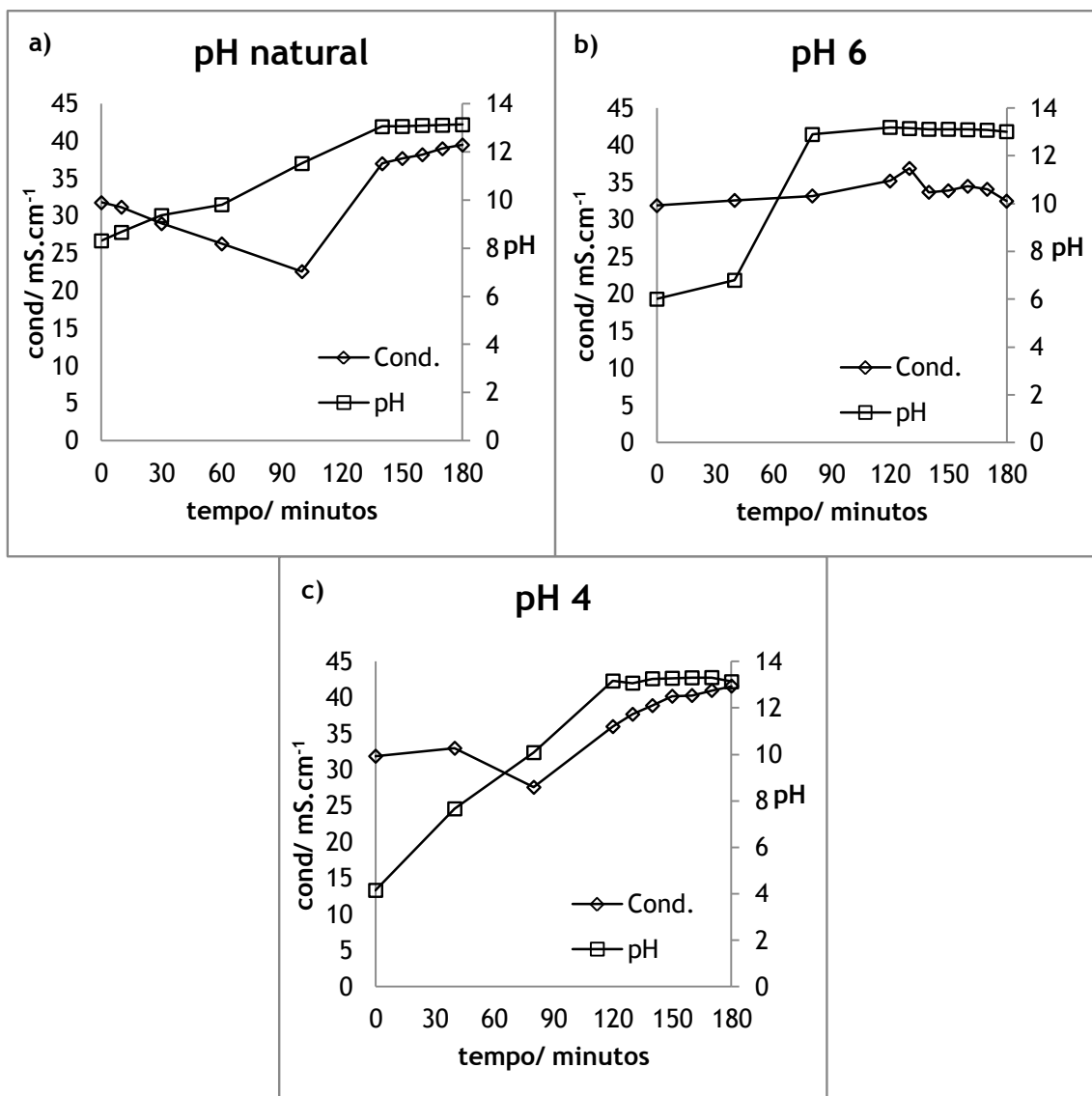


Figura 11 - Valores da condutividade e do pH para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios de EC, realizados sem agitação: a) pH natural, b) pH 6 e c) pH 4.

### 4.1.2 - Amostras com diluição

Foram realizados ensaios de EC a pH natural, com diluição 1:2, com o objetivo de estudar o efeito da diluição sobre a eficiência do método. Na Tabela 11 e na Figura 12 encontram-se os resultados obtidos para a variação da CQO ao longo do tempo de ensaio, para os dois testes realizados, bem como a média e o desvio padrão dos dados recolhidos. Observa-se uma grande dispersão de resultados na parte final do ensaio, após 2 h, que se traduz num coeficiente de correlação da equação de 3ª ordem, ajustada aos dados experimentais, pior que os anteriores. Para este resultado também terá contribuído o facto de apenas se terem

realizado 2 ensaios. Tal como nos casos anteriores, observou-se a tendência para a formação de um patamar, na curva ajustada, para tempos superiores a 2 h.

Apesar da remoção da CQO ter sido de cerca de 72%, valor mais elevado do que nos ensaios sem diluição, note-se que a remoção absoluta de CQO for muito inferior, tendo sido cerca de 6 g L<sup>-1</sup> quando nos casos anteriores se tinham observado valores superiores a 11 g L<sup>-1</sup>.

Tabela 11 - Resultados de CQO obtidos nos ensaios de EC a pH natural com diluição 1:2.

t / min	CQO / g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>			
	R	S	Média	DP
0	7,85	9,00	8,43	0,81
10		8,66	8,66	
30	6,01	6,69	6,35	0,49
60		5,38	5,38	
100	3,79	4,49	4,14	0,50
120	2,93		2,93	
130	2,70		2,70	
140	2,81	3,50	3,15	0,49
150	2,01	3,46	2,73	1,02
160	2,00	3,60	2,80	1,14
170	1,97	3,82	2,90	1,31
180	1,62	3,14	2,38	1,08

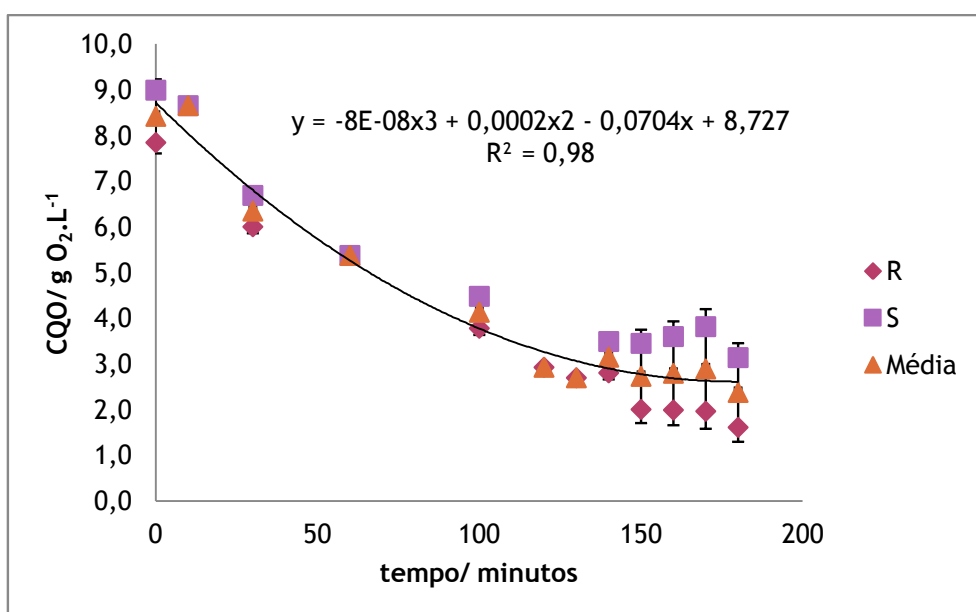


Figura 12 - Variação da CQO das amostras recolhidas ao longo da EC a pH natural com diluição 1:2.

Quanto à variação do pH ao longo dos ensaios (Figura 13), foi idêntica à dos ensaios sem diluição, i.e., aumentou durante o ensaio até atingir o valor de aproximadamente 13 e mantendo-se nesse valor até ao fim do ensaio. A variação da condutividade (Figura 13) apresentou também um comportamento semelhante ao dos ensaios sem diluição, embora com variações menos bruscas, o que é normal, pois a concentração de poluentes existentes e hidróxidos formados está reduzida a metade.

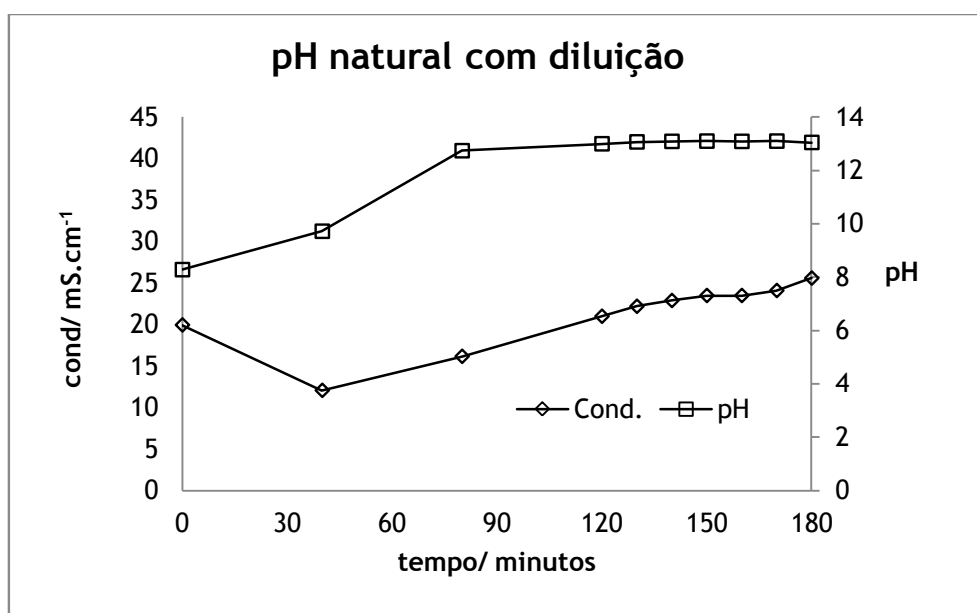


Figura 13 - Variação da condutividade e do pH ao longo EC realizado a pH natural com diluição de 1:2, sem agitação.

### 4.1.3 - Comparação de resultados

Na Figura 14 comparam-se as remoções relativas de CQO, de CO<sub>f</sub> e de NT para os ensaios realizados a diferentes valores de pH inicial, sem agitação. Verifica-se que as maiores remoções de CQO foram obtidas para pH inicial natural e 6. A este último pH também se observaram as maiores remoções absolutas de CO<sub>f</sub> e de TN.

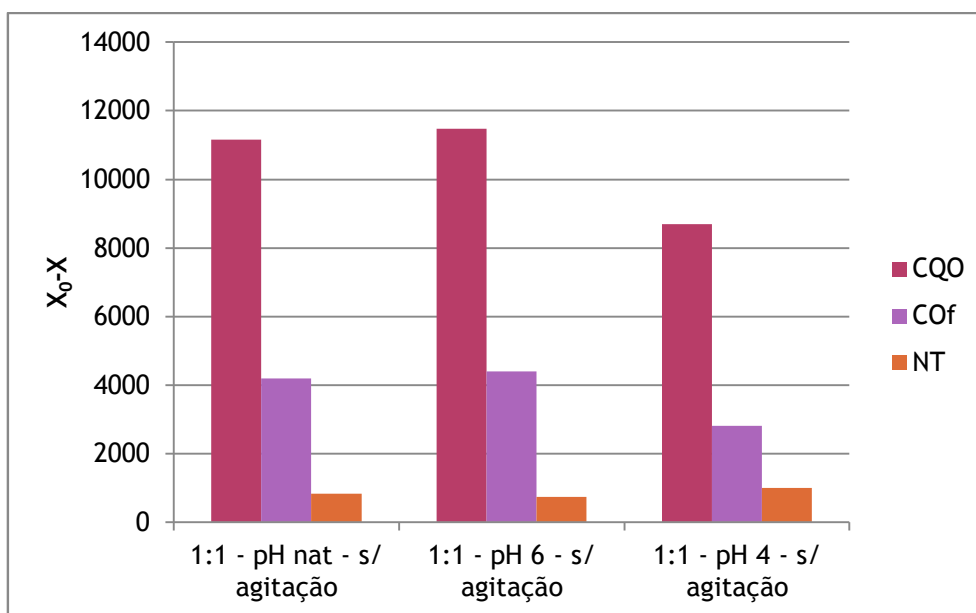


Figura 14 - Comparação das remoções de CQO, COF e NT obtidas após 3h de tratamento de EC a pH inicial natural, 6 e 4, sem agitação.

Quando se comparam os ensaios realizados a pH natural, com e sem agitação (Figura 15), observam-se remoções absolutas de CQO, de COF e de NT superiores para o ensaio realizado sem agitação. Efetivamente, a agitação parece não favorecer a formação dos flocos, ou mesmo provocar a sua desagregação.

Aparentemente, o facto de diluir o lixiviado original antes de efetuar o ensaio de eletrocoagulação também não introduz alterações positivas nos resultados, pois a diluição leva a que as remoções absolutas dos parâmetros em análise decresçam significativamente (Figura 16). O efeito da concentração parece ser de extrema importância, sendo que quando a concentração é superior se devem formar flocos com massa crítica para sedimentarem com maior facilidade.

Na Figura 17 faz-se uma análise da remoção absoluta da CQO nas diferentes horas de ensaio, para os testes realizados a diferentes valores de pH inicial, com e sem agitação. Verifica-se que:

- A pH natural sem agitação, a remoção da CQO é a mais regular ao longo do tempo.
- Para os ensaios realizados a pH inicial 4 e 6, a remoção para a 3ª hora é bastante inferior às remoções obtidas para as duas primeiras horas.
- Nos ensaios a pH natural, com agitação e com diluição, a remoção durante a 3ª hora é mínima, não se justificando o prolongamento do ensaio para além de 2 h.

verificamos uma remoção mais elevada da CQO na primeira hora de ensaio a pH 6 sem agitação. Relativamente à segunda hora não se verifica diferenças significativas. No entanto na 3ª hora verifica-se uma maior remoção no ensaio a pH natural sem agitação.

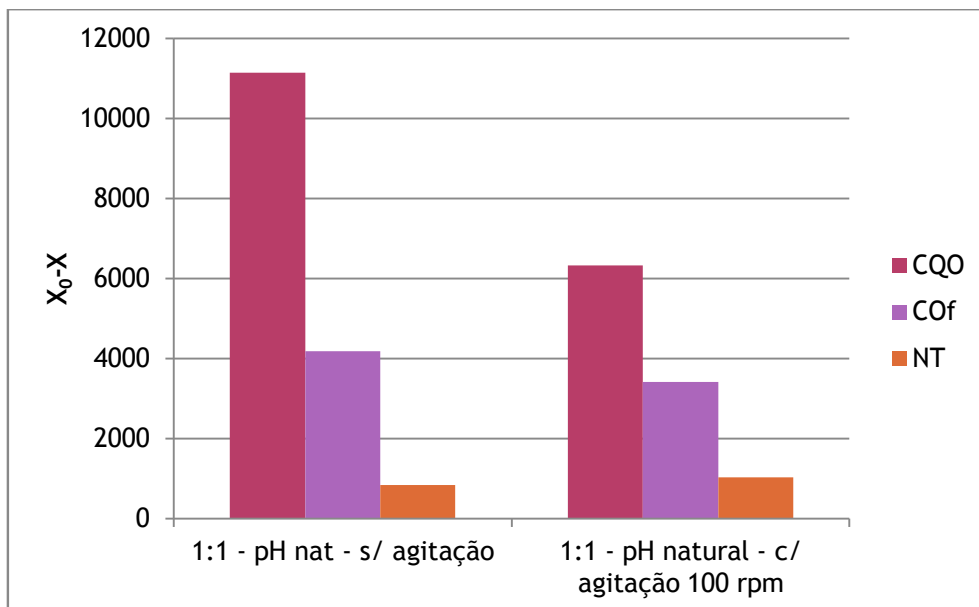


Figura 15 - Comparação das remoções de CQO, COf e TN obtidas após tratamento de EC a pH inicial natural com e sem agitação.

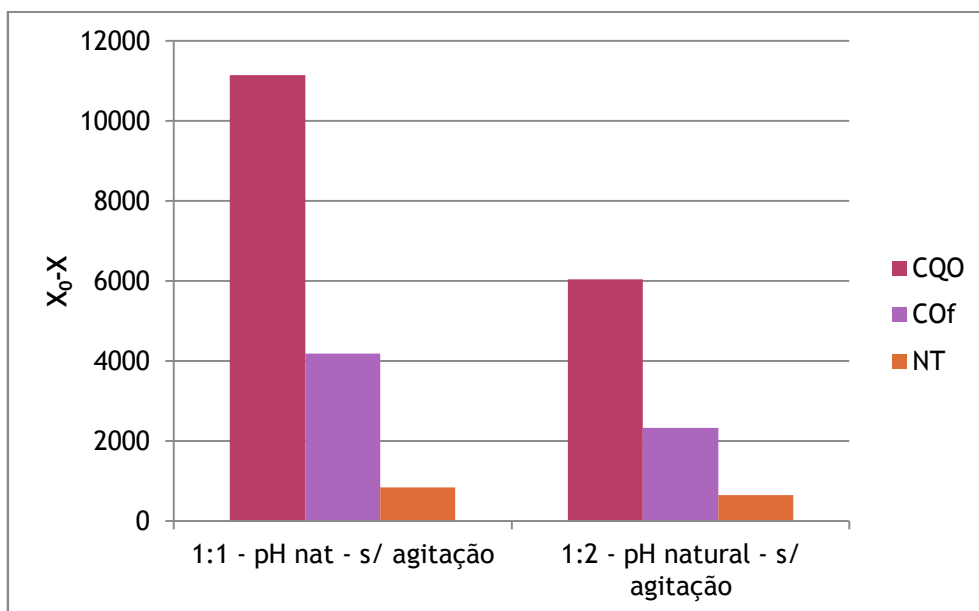


Figura 16 - Comparação das remoções de CQO, COf e TN obtidas após tratamento de EC realizada a pH inicial natural com e sem diluição da amostra inicial.

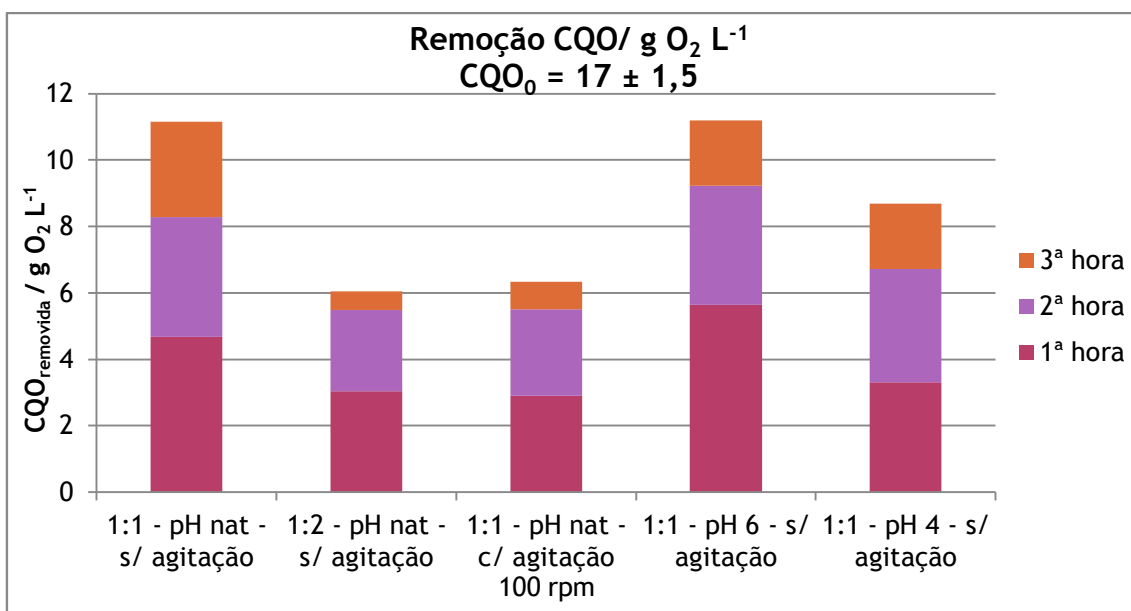


Figura 17 - Comparação da CQO removida em cada hora de ensaio a pH natural, 6 e 4 sem agitação, pH natural com agitação e pH natural com diluição.

## 4.2 - Cálculo do consumo de ferro e de energia elétrica

O consumo específico de massa de Fe durante os ensaios de EC,  $m_{Fe}$ , em g L<sup>-1</sup>, pode ser calculado através da expressão:

$$m_{Fe} = \frac{IFt}{nM_{Fe}V} \quad (17)$$

onde I é a intensidade da corrente aplicada, em A, F é a constante de Faraday, 96485 C mol<sup>-1</sup>, t é o tempo, em s, n é o número de elétrons trocados na reação de oxidação, neste caso 2,  $M_{Fe}$  é a massa molar do Fe, e V o volume de suspensão, em L.

Por outro lado, o consumo específico de energia,  $E_{sp}$ , em kW h L<sup>-1</sup>, também pode ser calculado pela equação:

$$E_{sp} = \frac{IU\theta}{V} \quad (18)$$

onde U é a diferença de potencial média durante o ensaio e  $\theta$  é o tempo, em h.

Estes cálculos permitem-nos determinar, recorrendo ainda à carga orgânica removida por unidade de tempo e volume, a CQO removida por massa de ferro consumida ou por energia gasta. Assim, nas Figuras 18 e 19 apresentam-se, respetivamente, a carga orgânica removida por unidade de Fe ou de energia consumidos, para os diferentes tempos de ensaio e diferentes condições experimentais.

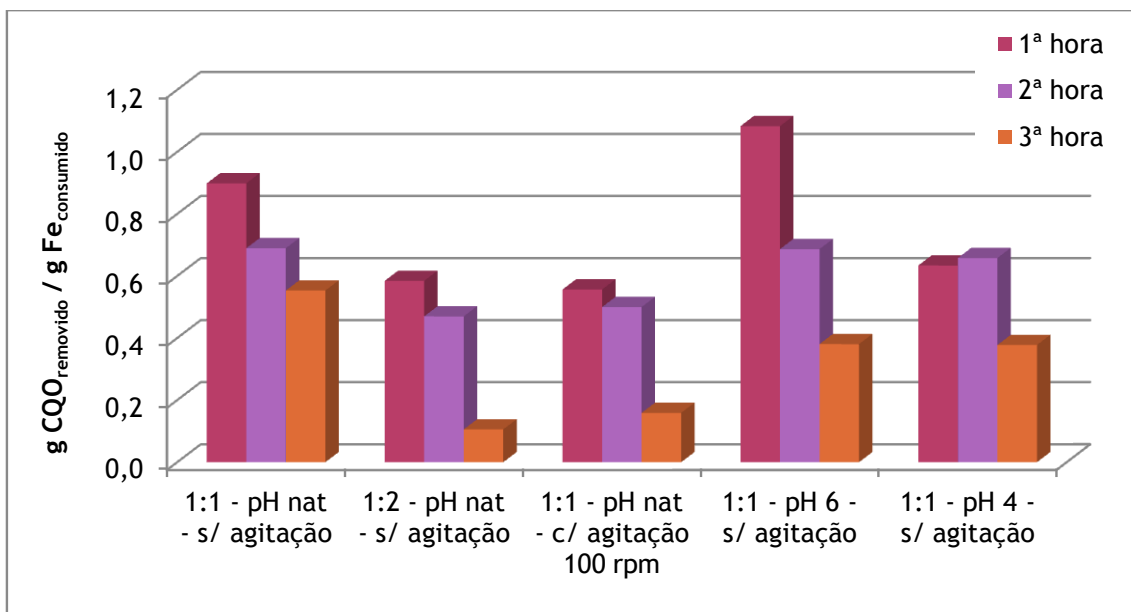


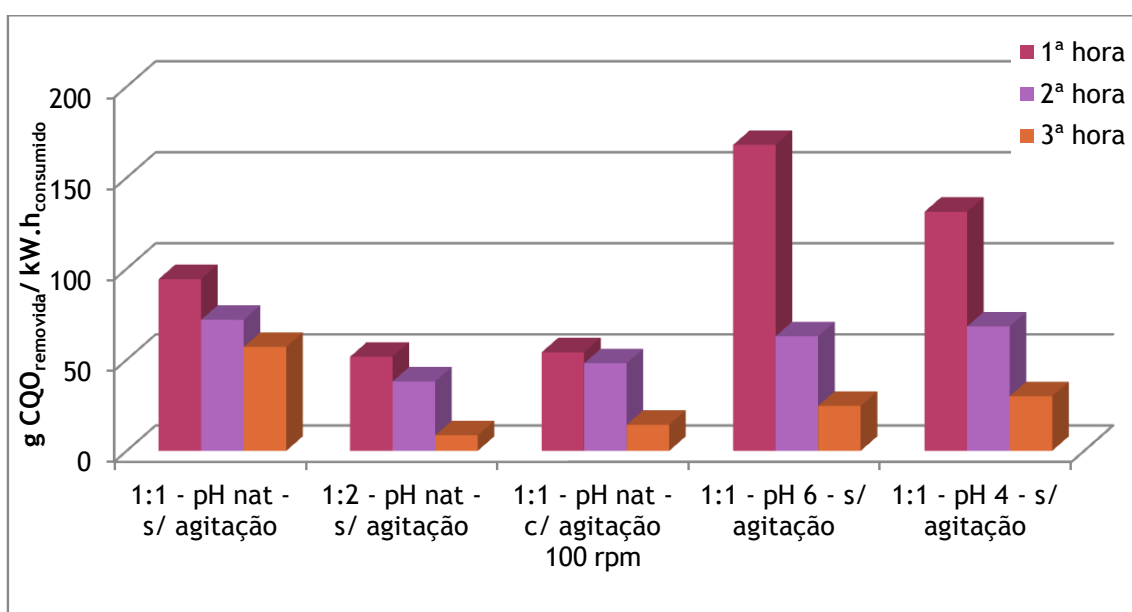
Figura 18 - Comparação da CQO<sub>removida</sub>/g Fe<sub>consumido</sub> em cada hora de ensaio a pH natural, 6 e 4 sem agitação, pH natural com agitação e pH natural com diluição.

Relativamente à Figura 18 verifica-se que a remoção da CQO por g Fe consumido foi mais elevada na primeira hora no ensaio a pH 6 sem agitação. Durante a 2ª e 3ª horas não se verificam diferenças significativas nos ensaios a pH 6 e 4. O ensaio que apresenta um comportamento temporal mais regular é o realizado a pH natural, sem agitação. Em relação aos ensaios realizados a pH natural com agitação e com diluição, são os que apresentam os piores resultados em termos de carga orgânica removida por massa de ferro consumido.

Quanto à remoção específica de CQO por energia consumida (Tabela 12 e Figura 19), verificam-se eficiências energéticas muito superiores para a 1ª h de ensaio dos testes realizados a pH inicial 4 e 6, sem agitação. Para este facto deve contribuir a adição de ácido, para alterar o pH, que faz aumentar a condutividade e, conseqüentemente, diminui a diferença de potencial, U, baixando o consumo energético

**Tabela 12** - Comparação do consumo energético em g CQO<sub>removido</sub>/ kW.h<sub>consumido</sub> para todos os ensaios.

	1:1 - pH nat - s/ agitação	1:2 - pH nat - s/ agitação	1:1 - pH nat - c/ agitação 100 rpm	1:1 - pH 6 - s/ agitação	1:1 - pH 4 - s/ agitação
1ª hora	94	52	54	168	131
2ª hora	72	38	48	63	68
3ª hora	57	9	14	25	30



**Figura 19** - Comparação da CQO<sub>removida</sub>/kW.h em cada hora de ensaio para os testes realizados a pH natural, 6 e 4 sem agitação, pH natural com agitação e pH natural com diluição, sem agitação.

## Capítulo 5 - Conclusões e Perspetivas de Trabalho Futuro

Este trabalho teve como principal objetivo estudar as melhores condições para remoção da carga orgânica de lixiviados de aterros sanitário usando eletrocoagulação com ânodos consumíveis de ferro. Para isso foram usadas amostras recolhidas à entrada do tratamento biológico da ETAL da Resiestrela, que se situa na Capinha, Concelho do Fundão. Após caracterização, as amostras foram submetidas a tratamento eletrocoagulação, usando diferentes condições experimentais.

Os resultados obtidos mostram que a eletrocoagulação pode ser uma alternativa para a remoção da maior parte da carga orgânica do tipo de lixiviados usado no estudo, uma vez que se obtiveram remoções da CQO da ordem dos 65% nos estudos efetuados com o lixiviado sem diluição, com correção do pH inicial da amostra para 6. A remoção foi ainda superior (cerca de 74%) quando se usou o lixiviado a pH natural, com uma diluição de 1:2. Contudo, a correspondente remoção em valores absolutos equivale a apenas metade da remoção observada para a amostra sem diluição. Deste modo, pelo menos para um lixiviado do tipo do aqui estudado, diluir a amostra conduz a piores eficiências na remoção da carga orgânica.

Para além da diluição, a agitação também interfere negativamente com a remoção da CQO. Aparentemente, a agitação dificulta a agregação e o crescimento dos flocos, atrasando a sua sedimentação.

Quanto à variação do pH da amostra inicial, os resultados mostram uma remoção da carga orgânica muito facilitada pelo abaixamento do pH, quer para 6 quer para 4, durante a primeira hora de remoção. Contudo, a remoção durante as duas horas seguintes é muito superior quando os ensaios são efetuados sem correção ao pH inicial da amostra. Este facto está patente no ajuste de uma equação do 3º grau aos dados da CQO vs tempo, onde se verifica que a tendência para atingir um patamar, onde a taxa de remoção da CQO se torna quase nula, é muito menor para o ensaio conduzido a pH natural

As remoções de CO<sub>f</sub> e de NT, apesar de inferiores às da CQO, também apresentam variações com a agitação e a correção ao pH inicial muito semelhantes às observadas para a CQO.

De um modo geral, qualquer que seja o pH inicial, ao fim de 3 h o pH da solução é de cerca de 13. Esta observação está de acordo com a formação de hidróxidos, que estão na base do processo de coagulação/floculação.

Relativamente à remoção específica da CQO por massa de ferro consumido, verifica-se que este valor é máximo durante a 1ª hora do ensaio conduzido a pH inicial 6, seguido da 1ª hora do ensaio conduzido a pH natural. Estes consumos específicos são muito semelhantes para as 2ªs horas dos ensaios iniciados a pH 4, 6 ou natural. De acordo com a literatura, a formação de hidróxidos é facilitada para valores de pH compreendidos entre 5 e 9 e para valores de pH ácido há uma libertação de iões ferro superior à determinada pela lei de Faraday. Assim, a suspensão a pH 6 é a única que satisfaz simultaneamente estes dois requisitos, potenciando a formação de iões ferro e hidróxidos em simultâneo.

Quanto à remoção específica da CQO por energia consumida observa-se um maior rendimento da corrente durante a 1ª hora dos ensaios efetuados a pH inicial de 4 ou 6. Este facto deve estar relacionado com a adição de ácido, que vai tornar a solução mais condutora, diminuindo a resistência à passagem da corrente, fazendo com que a energia calculada para a remoção de igual quantidade de CQO seja menor.

Quanto a perspetivas de trabalho futuro, será de todo o interesse aplicar este tipo de estudo sistemático a amostras recolhidas após o tratamento biológico, existente na ETAL, e ainda no permeado da ultrafiltração, que é usada na ETAL como tratamento de polimento. É ainda de todo o interesse estudar a variação da carência bioquímica de oxigénio nas amostras recolhidas ao longo dos diferentes ensaios, para ver se a eletrocoagulação pode ser usada para aumentar a biodegradabilidade dos lixiviados. Um aspeto que importa melhorar nos ensaios experimentais é a remoção da espuma que se forma durante os ensaios.

## Bibliografia

- Anglada, Á.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; *Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications*; Emerging Technologies; **84** 1747-1755, 2009
- Atmaca, E.; *Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method*; Journal of Hazardous Materials; **163** 109-114, 2009
- Aziz, S. Q.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.; Bashir, M. J. K.; Umar, M.; *Leachate characterization in semi-aerobic sanitary landfills: A comparative study*; Journal of Environmental Management; **91** 2608-2614, 2010.
- Bashir, M. J.K.; Isa, M. H.; Kutty, S. R. M.; Awang, Z. B.; Aziz, H. A.; Mohajeri, S.; Farooqi, I. H.; *Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation*; Waste Management; **29** 2534-2541, 2009
- Bashir, M. J. K.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.; Aziz, S. Q.; Mohajeri, S.; *Stabilized sanitary landfill leachate treatment using anionic resin: Treatment optimization by response surface methodology*; Journal of Hazardous Materials; **182** 115-122, 2010
- Chen, G.; *Electrochemical technologies in wastewater treatment*; Separation and Purification Technology; **38** 11-41, 2004
- Cortez, S.; Teixeira, P.; Oliveira, R.; Mota, M.; *Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments*; Journal of Environmental Management; **92** 749-755, 2011.
- Deng, Y.; Englehardt, J. D.; *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment*; Waste Management; **27** 380-388, 2007
- Guo, J.; Abbas, A. A.; Chen, Y; Liu, Z.; Fang, F.; Chen, P.; *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, fenton, SBR and coagulation process*; Journal of Hazardous Materials; **178** 699-705, 2010.
- Ilhan, F.; Kurt, U.; Apaydin, O.; Gonullu, M. T.; *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*; Journal of Hazardous Materials; **154** 381-389, 2008
- Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J.; *Electrocoagulation in water treatment em Electrochemistry for the environment*, editado por Christos Comninellis e Guohua Chen; 2010

Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review*; Applied Catalysis B: Environmental; **87** 105-145, 2009

Mohajeri, S.; Aziz, H. A.; Isa, M. H.; Zahed, M. A.; Adlan, M. N.; *Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique*; Journal of Hazardous Materials; **176** 749-758, 2010

Mollah, M. Y. A.; Morkovsky, P.; Gomes, J. A. G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D. L.; *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*; Journal of Hazardous Materials; **B114** 199-210, 2004

Panizza, M.; Delucchi, M.; Sirés, I.; *Electrochemical process for the treatment of landfill leachate*; Journal of Applied Electrochemistry; **40** 1721-1727, 2010

Pi, K. W.; Li, Z.; Wan, D. J.; Gao, L. X.; *Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process*; Process Safety and Environmental Protection; **87** 191-196, 2009

Primo, O., Rivero, M. J.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; *Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange*; Journal of Hazardous Materials; **164** 389-393, 2009.

Öman, C. B.; Junestedt, C.; *Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds*; Waste Management; **28** 1876 - 1891, 2008

Renou, S.; Givaudan, J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P.; *Landfill leachate treatment: Review and opportunity*; Journal of Hazardous Materials; **150** 468-493, 2008

Silva, Débora Norma Rodrigues da; *Degradação eletroquímica de lixiviados de aterros sanitários*; Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior, Covilhã 2011.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington, DC, 1995.

Vilar, V. J. P.; Rocha, E. M. R.; Mota, F. S.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R.; *Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale*; Water Research; **45** 2647-2658, 2011.

Veli, S.; Öztürk, T.; Dimoglo, A.; *Treatment of of municipal solid wastes leachate by means of chemical - and electro-coagulation*; Separation and Purification Technology; **61** 82 - 88, 2008

Wiszniewski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J.V.; *Landfill leachate treatment methods: A review*; Environmental Chemistry Letters; **4** 51-61.

Zhao, G.; Pang, Y; Liu, L.; Gao, J.; Lv, B.; *Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and*

*electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode*; Journal of Hazardous Materials; **179** 1078-1083, 2010a.

Zhao, X.; Qu, J.; Liu, H.; Wang, C.; Xiao, S.; Liu, R.; Liu, P.; Lan, H.; *Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor*; Bioresource Technology; **101** 865-869, 2010b.

Zhou, M.; Särkkä, H.; Sillanpää, M.; *A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes*; Separation and Purification Technology; **78** 290-297, 2011.

## Anexos

**Anexo 1** - Procedimento da CQO pelo método titrimétrico em refluxo fechado.

**Conservação da amostra:** Analisar imediatamente; quando tal não for possível, acidificar amostra a  $\text{pH} \leq 2,0$  com ácido sulfúrico.

**Interferências:** Concentrações elevadas de cloretos.

### Reagentes:

Solução Padrão de Dicromato de Potássio 0,0417 M (0,25 N) - Dissolver, em 1 L de água, 12,259 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de elevado grau de pureza, previamente seco a 103 °C durante 2 horas.

Solução de Ácido Sulfúrico / Sulfato de Prata - Adicionar  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em cristais ou pó a uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrada, na razão de 6,6 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  / 1 L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Agitar até à dissolução completa durante cerca de 1 dia.

Solução de Digestão de Dicromato - Dissolver 20 g de  $\text{HgSO}_4$  em 175 mL de solução de ácido sulfúrico e adicionar 500 mL de solução padrão de dicromato 0,0417 M e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) 0,05 M - Dissolver 20 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água destilada, adicionar 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, arrefecer e diluir para 1 L. Padronizar esta solução com a solução padrão de dicromato, como se segue:

- 1 - Despejar a bureta do titulador automático que contém a solução SFA antiga.
- 2 - Depois de a bureta encher com a solução SFA nova, voltar a despejar.
- 3 - Num erlenmeyer, diluir 5 mL (pipeta) da solução padrão de dicromato para 50 mL (pipeta) de água destilada. Adicionar 15 mL (pipeta) de ácido sulfúrico concentrado e arrefecer. Preparar 3 erlenmeyers.
- 4 - Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, usando 6-8 gotas da solução indicadora de ferroína.
- 5 - Registrar o volume de titulante gasto para cada erlenmeyer e calcular o volume médio.
- 6 - Calcular o valor de f de acordo com a expressão:

$$f = \frac{\frac{m_{\text{dicromato usada na preparação da solução padrão de dicromato}}}{MM_{\text{dicromato}} (=294,19)} \times 5 \times 6 \times 8000}{1,5}$$

Solução Indicadora de Ferroína - Dissolver 1,485 g de 1,10-fenantrolina monohidratada e 695 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e diluir para 100 mL.

Solução Padrão de Hidrogenoftalato de Potássio (HPK) - Secar o hidrogenoftalato de potássio ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ) cerca de 2 horas a 120 °C. Dissolver 425 mg em água destilada e diluir para 1 L. O hidrogenoftalato de potássio tem um valor de CQO teórico de 1,176 mg  $\text{O}_2/\text{mg}$  e a solução tem uma CQO teórica de 500 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ . Esta solução é estável, quando conservada no frigorífico, durante cerca de 3 meses.

#### Procedimento experimental:

1 - Colocar em cada tubo de digestão:

- 1 mL de solução de digestão de dicromato
- 1,5 mL de amostra
- 2 mL de solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata

Preparar 2 tubos para cada amostra + 3 tubos de branco (coloca-se 1,5 mL de água em vez de amostra)

2 - Rolhar bem os tubos e agitar de modo a homogeneizar a mistura reacional e colocar no digestor, pré-aquecido a 150°C, durante 2 horas. Depois da digestão, retirar os tubos do digestor e deixar arrefecer até à temperatura ambiente.

3 - Transferir o conteúdo dos tubos para erlenmeyers, lavando-os muito bem com água (que se adiciona à solução do erlenmeyer), incluindo a tampa, de forma a transferir todo o conteúdo dos tubos. Ter em atenção que os erlenmeyers devem ficar todos com o mesmo volume.

4 - Adicionar a cada erlenmeyer 4 gotas do indicador de ferroína e uma barra magnética para agitação.

5 - Titular o conteúdo de cada erlenmeyer com a solução SFA e registar o volume gasto até ao ponto de viragem. Registar o valor de “f” da solução SFA.

6 - Lavar os tubos de digestão e as respetivas tampas com água e depois com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 20%, para evitar contaminações orgânicas.

7 - Com os valores registados, calcular o valor da CQO da amostra, tendo em conta a diluição da amostra inicial utilizada.

**Cálculos:**  $\text{mg O}_2/\text{L} = (V_{\text{médio branco}} - V_{\text{médio amostra}}) \times f \times \text{factor diluição}$

**Anexos 2** - Procedimentos do Standard Methods para os sólidos suspensos e dissolvidos.

### **Determinação dos SS (sólidos suspensos)**

#### **Procedimento experimental:**

- 1 - Molhar bem as membranas com água.
- 2 - Colocar as membranas num vidro de relógio a secar na estufa à temperatura de  $\cong 100 - 103^{\circ}\text{C}$  durante  $\cong 2$  horas.
- 3 - Tirar as membranas da estufa e deixar arrefecer no exsiccador.
- 4 - Pesar as membranas e identificá-las.
- 5 - Filtrar (a vácuo) a amostra utilizando as membranas (utilizar 15 mL da amostra pura - pipeta).
- 6 - Colocar as membranas num vidro de relógio a secar na estufa à temperatura de  $\cong 100 - 103^{\circ}\text{C}$  durante  $\cong 24$  horas.
- 7 - Pesar as membranas e calcular os SS ( $\text{mg SS}/\text{dm}^3$ ).

#### **Cálculos:**

$$\frac{[m(\text{membrana} + \text{sólidos})(\text{mg}) - m(\text{membrana})(\text{mg})] \times 1000}{V(\text{amostra})(\text{cm}^3)}$$

### Determinação dos SD (sólidos dissolvidos)

#### Procedimento experimental:

- 1 - Colocar o cadinho na estufa à temperatura de  $\cong 100 - 103^{\circ}\text{C}$  durante  $\cong 2$  horas.
- 2 - Tirar o cadinho da estufa e deixar arrefecer no exsiccador.
- 3 - Pesar o cadinho e identificá-lo.
- 4 - Filtrar (a vácuo) a amostra e colocar 10mL (pipeta) de filtrado no cadinho.
- 5 - Colocar o cadinho a secar na estufa à temperatura de  $\cong 100 - 103^{\circ}\text{C}$  durante  $\cong 24$  horas.
- 6 - Pesar o cadinho e calcular os SD ( $\text{mg SD}/\text{dm}^3$ ).

#### Cálculos:

$$\frac{[m(\text{cadinho} + \text{sólidos})(\text{mg}) - m(\text{cadinho})(\text{mg})] \times 1000}{V(\text{amostra})(\text{cm}^3)}$$

**Anexo 3 - Procedimentos dos Azotos totais de Kjeldhal e amoniacais.****Determinação do Azoto Kjeldhal Total**

**Conservação da amostra:** Analisar imediatamente; quando tal não for possível, acidificar amostra a pH 1,5 a 2,0 com ácido sulfúrico concentrado, e armazenar a 4°C durante um período máximo de 7 dias.

**Interferências:** Concentrações elevadas de nitratos, sais inorgânicos e matéria orgânica podem interferir na determinação. Mas não é previsível que tal aconteça em águas de consumo humano.

**Reagentes:****Ácido Sulfúrico Concentrado**

**Solução de Indicadores** - Dissolver 200 mg de vermelho de metilo em 100 mL de álcool etílico a 95° e dissolver 100 mg de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico a 95°. Juntar as duas soluções.

**Solução Indicadora de Ácido Bórico** - Dissolver 20 g de ácido bórico,  $H_3BO_3$ , em água destilada a ferver e juntar 10 mL da solução mista de indicadores. Diluir para 1 Litro.

**Solução de Digestão ( Reagente de Ataque)** - Dissolver 134 g de  $K_2SO_4$  e 7,3 g de  $CuSO_4$  em 800 mL de água. Juntar 134 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Diluir para 1 Litro.

**Solução de hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio** - Dissolver 250 g de NaOH e 12,5 g de  $Na_2S_2O_3$  em água destilada e diluir para 500 mL.

**Procedimento experimental:**

1 - Colocar 50 mL de amostra (pura ou diluída) no tubo de digestão. Para cada amostra preparar 2 tubos de digestão. Colocar reguladores de ebulição (pérolas de vidro ou porcelana).

2 - Preparar 2 tubos de digestão para “Branco”, colocando em cada um 50 mL de água igual à utilizada na preparação da amostra (se a amostra tiver sido diluída). Colocar reguladores de ebulição (pérolas de vidro ou porcelana).

- 3 - Adicionar a cada tubo 50 mL (proveta) de reagente de ataque.
- 4 - Colocar os tubos no digestor, colocar os funis em cima dos tubos e ligar o vácuo. Deixar a 250 °C durante 30 minutos.
- 5 - Decorridos os 30 minutos, aumentar a temperatura do digestor para 450 °C e depois de atingida a temperatura, deixar durante outros 30 minutos.
- 6 - Após a digestão, retirar os tubos do digestor e deixar arrefecer. Adicionar a cada tubo 50 mL (proveta) de água destilada e 50 mL (proveta) de solução de hidróxido de sódio + tiosulfato de sódio (solução de neutralização).
- 7 - Destilar cada tubo durante 6 minutos, recolhendo o destilado num erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL (pipeta) de solução indicadora de ácido bórico.
- 8 - Titular o conteúdo do erlenmeyer com ácido sulfúrico 0,02 N padronizado.
- 9 - Registrar o volume de titulante gasto e calcular o azoto total ( $\text{mg N}_T/\text{dm}^3$ ).

**Cálculos:**

$$\text{mg N}_T/\text{L} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{Volume de amostra utilizado na diluição (mL)}}$$

A= volume gasto para titular a amostra (mL)

B= volume gasto para titular o branco (mL)

## Determinação do Azoto Amoniacal

**Conservação:** Analisar o mais rápido possível. Se não for possível, acidificar a amostra com ácido sulfúrico concentrado até pH <2.

### **Reagentes:**

Solução de tetraborato de sódio - Dissolver 9,5 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  num litro de água destilada (C= 0,025M)

Solução de Hidróxido de sódio 0,1 N

Solução tampão de borato - Adicionar 88 mL da solução de hidróxido de sódio 0,1 N a 500 mL de tetraborato de sódio 0,025M. Diluir para 1 Litro.

Solução mista de indicadores - Dissolver 200 mg de vermelho de metilo em 100 mL de álcool etílico a 95° e dissolver 100 mg de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico a 95°. Juntar as duas soluções.

Solução Indicadora de Ácido Bórico - Dissolver 20 g de ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , em água destilada a ferver e juntar 10 mL da solução mista de indicadores. Diluir para 1 Litro.

### **Procedimento experimental:**

- 1 - Colocar 50 mL de amostra (pura ou diluída) no tubo de digestão. Para cada amostra preparar 2 tubos de digestão. Colocar reguladores de ebulição (pérolas de vidro ou porcelana).
- 2 - Preparar 2 tubos de digestão para “Branco”, colocando em cada um 50 mL de água igual à utilizada na preparação da amostra (se a amostra tiver sido diluída). Colocar reguladores de ebulição (pérolas de vidro ou porcelana).
- 3 - Adicionar em cada tubo 25 mL (pipeta) de tampão borato.
- 4 - Colocar tubos a destilar, durante 6 minutos recolhendo o destilado para um erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução indicadora de ácido bórico.
- 5 - Titular o conteúdo do erlenmeyer com ácido sulfúrico 0,02 N padronizado.
- 6 - Registrar o volume de titulante gasto e calcular o azoto amoniacal ( $\text{mg N-NH}_3/\text{dm}^3$ ).

**Cálculos:**

$$\text{mg NH}_3/\text{L} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{Volume de amostra utilizado na diluição (mL)}}$$

A= volume gasto para titular a amostra (mL)

B= volume gasto para titular o branco (mL)

## Anexo 4 - Decreto - Lei 178/ 2006 de 5 de Setembro.

6526

Diário da República, 1.ª série — N.º 171 — 5 de Setembro de 2006

**MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL****Decreto-Lei n.º 178/2006**

de 5 de Setembro

1 — O regime jurídico de gestão de resíduos foi pela primeira vez aprovado em Portugal por meio do Decreto-Lei n.º 488/85, de 25 de Novembro. A evolução rápida do direito comunitário — com a alteração da Directiva n.º 75/442/CEE, do Conselho, de 15 de Julho, pela Directiva n.º 91/156/CEE, do Conselho, de 18 de Março, e a aprovação da Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro — determinaria a revogação daquele diploma pelo Decreto-Lei n.º 310/95, de 20 de Novembro, e, mais tarde, a revogação deste pelo Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, actualmente em vigor.

Vários factores concorrem para a necessidade de aprovar um novo regime jurídico para a gestão de resíduos que substitua este último regime de 1997. Desde logo, avulta a de transpor para o ordenamento jurídico interno a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, codificadora da dispersa regulamentação comunitária sobre resíduos. Essa codificação, por seu turno, reflecte a evolução do direito e da ciência que nesta área atingiu, no quadro europeu, a estabilidade suficiente para consagrar agora no ordenamento jurídico nacional um conjunto de princípios rectores da maior importância em matéria de gestão de resíduos. É o que se verifica relativamente à noção da auto-suficiência, ao princípio da prevenção, à prevalência da valorização dos resíduos sobre a sua eliminação e, no âmbito daquela, ao estabelecimento de uma preferência tendencial pela reutilização sobre a reciclagem, e de uma preferência tendencial da reciclagem sobre a recuperação energética.

A necessidade de minimizar a produção de resíduos e de assegurar a sua gestão sustentável transformou-se, entretanto, numa questão de cidadania. Existe uma consciência cada vez mais clara de que a responsabilidade pela gestão dos resíduos deve ser partilhada pelo todo da colectividade: do produtor de um bem ao cidadão consumidor, do produtor do resíduo ao detentor, dos operadores de gestão às autoridades administrativas reguladoras. No que diz respeito aos custos inerentes à gestão de resíduos, a afirmação crescente do princípio do «poluidor-pagador» tem vindo a determinar a responsabilização prioritária dos produtores de bens de consumo, dos produtores de resíduos ou dos detentores. No campo da valorização energética, o Decreto-Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril, que regula a incineração e co-incineração de resíduos perigosos e não perigosos, havia já feito eco da importância dada à recuperação energética dos resíduos ao determinar a aplicação dos mesmos valores limite às emissões geradas por estas operações independentemente do tipo de resíduos em causa, uma vez que a distinção entre resíduos perigosos e resíduos não perigosos se baseia essencialmente nas propriedades que possuem antes da sua valorização energética e não nas diferenças de emissões que estão associadas a essa valorização.

O panorama do sector dos resíduos sofreu ainda outras transformações desde a aprovação do Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro.

Por um lado, aceitava-se então que a actuação do Estado se cingisse à fórmula tradicional do «comando

e controlo», concretizada na elaboração pública de planos e na sujeição das operações de gestão de resíduos a um procedimento de autorização prévia. Contudo, uma análise dos impactes produzidos por esse modelo de relação de autoridade estabelecido entre administração e administrado, empregue sem amparo de outros instrumentos de diferente natureza, veio revelar que o mesmo foi até hoje insuficiente — dir-se-á, ineficiente e ineficaz à luz dos custos por si gerados — para assegurar a concretização dos princípios e objectivos então vigentes na matéria. Esse modelo regulatório carece de flexibilidade para acompanhar uma inovação tecnológica imparável e uma incontornável diminuição da capacidade de carga do meio ambiente para acolher os resíduos gerados pela sociedade.

Por outro lado, os compromissos internacionais e comunitários assumidos pelo Estado Português vieram elevar a exigência dos objectivos ambientais a atingir, como bem ilustra a necessidade comunitária de restringir drasticamente e num curto espaço de tempo o volume de resíduos depositados em aterro. Não resta, por isso, outra alternativa que não seja a de alargar o leque de instrumentos técnicos, jurídicos e económicos a empregar na composição de uma política pública para os resíduos de forma a que os mesmos não constituam perigo ou causem prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente.

2 — No domínio da regulação, presta-se especial atenção ao planeamento da gestão de resíduos, uma tarefa indeclinável para o Estado enquanto responsável que é pela política nacional de resíduos. O Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, determinava a elaboração de cinco planos de gestão de resíduos, um nacional e quatro sectoriais para cada uma das categorias de resíduos: urbanos, hospitalares, industriais e agrícolas. Não obstante estarem actualmente em vigor três planos sectoriais — para os resíduos urbanos [Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU)], para os resíduos industriais [Plano Estratégico de Resíduos Industriais (PESGRI)] e para os resíduos hospitalares [Plano Estratégico dos Resíduos Hospitalares (PERH)] —, cujas orientações e linhas estratégicas de decisão têm norteado a gestão de resíduos no território nacional ao longo dos últimos anos, a experiência acumulada com a sua aplicação ao nível local demonstra a necessidade de serem criados instrumentos municipais de gestão de resíduos que permitam concretizar estas orientações a um nível mais restrito. Mais ainda, ficou patente, ao longo destes anos, a necessidade de conceber um procedimento pormenorizado de elaboração e de revisão dos planos existentes que permita o acompanhamento permanente do sector.

Ainda no domínio da regulação, e sendo a gestão de resíduos uma actividade já condicionada, pretende-se agora reformar o mecanismo da autorização prévia de molde a aproximá-lo dos modelos em vigor nos ordenamentos jurídicos dos demais parceiros comunitários. Assim, as operações de gestão de resíduos ficam sujeitas a um procedimento administrativo célere de controlo prévio, que se conclui com a emissão de uma licença, e, sobretudo, a procedimentos administrativos que asseguram uma efectiva monitorização da actividade desenvolvida após esse licenciamento. Inovadora é a introdução de mecanismos de constante adaptação das licenças às inovações tecnológicas que sempre surgem com rapidez neste sector e de mecanismos de resposta a efeitos negativos para o ambiente que não tenham sido

previstos na fase de licenciamento, bem como a introdução de procedimentos que visam acompanhar as vicissitudes da actividade de gestão de resíduos, como sejam as da transmissão, alteração e renovação das licenças.

O regime que ora se institui também não perde de vista a necessidade ponderosa de simplificar as relações administrativas que o Estado estabelece com o particular. Desde logo, o prazo previsto para o procedimento geral de licenciamento previsto neste decreto-lei é 20 dias mais breve do que o do anterior procedimento de autorização prévia constante do Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro; e é igualmente prevista a aplicação de um regime de licenciamento simplificado que permite a emissão de uma licença num prazo máximo de 20 dias. Prevê-se ainda a possibilidade de dispensa de licenciamento para determinadas operações quando sejam definidas normas específicas para o exercício das mesmas, ficando neste caso sujeitas a uma comunicação prévia. Ainda no âmbito dos procedimentos criados pelo presente decreto-lei, adopta-se o recurso aos meios informáticos como método de agilização da tramitação procedimental e desloca-se a obrigação de obter informação detida por autoridades públicas para a esfera da entidade licenciadora. E de modo a evitar uma oneração desnecessária do particular com o esforço de se sujeitar a procedimentos administrativos diferentes com vista a exercer uma mesma actividade, o licenciamento ora criado articula-se numa relação de complementaridade e alternatividade com os regimes de licenciamento ambiental e de licenciamento industrial já em vigor. Assim, as operações de gestão de resíduos sujeitas aos regimes do licenciamento ambiental ou industrial não ficam sujeitas à emissão de qualquer outra licença adicional, sendo o cumprimento do presente decreto-lei assegurado no âmbito desses procedimentos. O novo regime introduz, portanto, um acréscimo de eficiência e de eficácia na prossecução dos seus objectivos, sem prejuízo da imperativa defesa do interesse público em causa.

3 — O diploma que agora se aprova não se limita, porém, à introdução de aperfeiçoamentos ao regime legal até agora em vigor. Bem pelo contrário, pretende-se com ele introduzir instrumentos novos no ordenamento jurídico português, desde logo aqueles que se prendem com uma melhor gestão da informação em matéria de gestão dos resíduos, hoje em dia imprescindível não apenas para que a Administração realize cabalmente as suas funções como para operadores económicos e grande público.

A necessidade de garantir a recolha de toda a informação relevante sobre o «ciclo de vida» dos resíduos havia determinado a obrigatoriedade de realização de um registo de um conjunto de dados relativos à sua produção e gestão já no âmbito do Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro. O ónus de recolha desses elementos recaía, porém, ainda que em moldes distintos, sobre produtores e operadores de gestão de resíduos, de onde resultou o agravamento dos encargos burocráticos dos particulares e a ineficácia do sistema de registo. Mais ainda, o próprio sistema de registo a implementar divergia consoante o tipo de resíduos em causa, tornando a informação disponível incoerente, por um lado, insuficiente, por outro. Actualmente, a evolução dos meios tecnológicos permite e impõe o recurso a mecanismos de registo de informação mais evoluídos. A Internet, ao potenciar a recolha e o tratamento fáceis, rápidos e seguros de dados de proveniência distinta,

tem vindo a ganhar importância crescente no processamento de informação sobre resíduos. Neste contexto, foi assumida como prioritária a reestruturação do Sistema de Gestão de Informação sobre Resíduos (SGIR), tendo sido posto em execução um conjunto de mecanismos que procuram otimizar os recursos afectos ao processamento da informação estatística neste sector.

É neste enquadramento que surge, com o novo regime ora aprovado, o Sistema Integrado de Registo Electrónico de Resíduos (SIRER), um projecto ambicioso, faseado no tempo, que visa disponibilizar, por via electrónica, um mecanismo uniforme de registo e acesso a dados sobre todos os tipos de resíduos, substituindo os anteriores sistemas e mapas de registo. Para o efeito, a obrigatoriedade de efectuar o registo permanece a cargo de produtores, operadores de gestão de resíduos e entidades responsáveis pelos sistemas de gestão, mas o sistema agora instituído permite a interacção entre a Autoridade Nacional dos Resíduos e as entidades registadas, de forma a garantir maior facilidade no registo, no tratamento dos dados e na optimização dos procedimentos de carregamento e validação da informação, bem como a disponibilização ao público de informação actualizada sobre o sector.

No domínio da gestão da informação em matéria de resíduos, é inovação deste diploma a criação da Comissão de Acompanhamento de Gestão dos Resíduos (CAGER), à qual cabe acompanhar as condições e evolução do mercado de resíduos, as operações e sistemas de gestão de resíduos e desempenhar um papel activo, tanto no incentivo ao aproveitamento dos resíduos enquanto matérias-primas secundárias, quanto na adopção das novas e melhores tecnologias disponíveis para a sua gestão. Ao concentrar na CAGER as estruturas de observação já existentes e alargando as suas funções, reforçam-se as políticas públicas de gestão de resíduos, pois estas exigem o conhecimento real e quotidiano do sector, e reforça-se também a participação dos interessados na concepção dessas políticas, ganhando a decisão pública legitimação por via procedimental. A par disto, prevê-se ainda que o desempenho ambiental das actividades desenvolvidas nos centros integrados de recuperação, valorização e eliminação de resíduos sólidos perigosos (CIRVER) e nas instalações de incineração e co-incineração seja objecto de acompanhamento público através da criação de uma comissão local de acompanhamento, matéria de especial sensibilidade para o grande público.

4 — O novo regime económico e financeiro da gestão dos resíduos constitui uma componente essencial do presente decreto-lei.

Em matéria tributária, os propósitos subjacentes ao regime económico e financeiro da gestão dos resíduos são o de sistematizar os materiais normativos já em vigor e o de criar novos instrumentos que ajudem ao cumprimento dos objectivos ambientais a que o País se propõe. A produção legislativa no domínio dos resíduos, muito intensa nos últimos anos, tem sido acompanhada pela criação de taxas variadas, por regra associadas a procedimentos de licenciamento, taxas que, partilhando embora características comuns, mostram alguma dispersão e assistemática. O primeiro propósito do regime ora aprovado nesta matéria reside, portanto, em simplificar, condensar e racionalizar as diferentes taxas em vigor, tornando o seu conhecimento e aplicação mais fáceis por parte da Administração e dos particulares. Cria-se por isso uma categoria residual de taxas gerais

6528

Diário da República, 1.ª série — N.º 171 — 5 de Setembro de 2006

de licenciamento e, a par desta, disciplinam-se de forma autónoma e completa as taxas de licenciamento de operações ou operadores sujeitos a enquadramento específico próprio, como ocorre com os aterros, os sistemas de gestão de fluxos específicos de resíduos, os CIRVER e as instalações de incineração e co-incineração, bem como com os movimentos transfronteiriços de resíduos. A consulta do presente decreto-lei bastará, assim, para que se tome conhecimento preciso e global das taxas que integram os respectivos procedimentos de licenciamento e das regras comuns a que estão sujeitas, reduzindo-se ao mínimo indispensável a consulta de diplomas complementares.

Todavia, por razões que se prendem com as exigências do direito comunitário e com as exigências da sociedade portuguesa em matéria ambiental, o regime económico e financeiro da gestão dos resíduos não poderia contentar-se, em matéria tributária, com a sistematização dos instrumentos já existentes. O cumprimento dos objectivos a que o País se obrigou, no quadro comunitário ou por iniciativa própria, justifica que o segundo propósito deste diploma em matéria tributária esteja na instituição de novos instrumentos tributários que sirvam à orientação do comportamento de operadores económicos e consumidores finais, no sentido da redução da produção de resíduos e do seu tratamento mais eficiente. Com a taxa de gestão de resíduos agora criada, uma taxa de natureza periódica incidente, com montante diferenciado, sobre resíduos depositados em aterro ou geridos por entidades gestoras de sistemas de fluxos específicos de resíduos, de CIRVER ou de instalações de incineração ou co-incineração, pretende-se trazer para o ordenamento nacional um instrumento tributário de que se têm servido com sucesso outros países que nos são próximos, mobilizando os tributos públicos na promoção de uma gestão eficiente dos resíduos que passe pela interiorização por produtores e consumidores dos custos ambientais que lhes estão associados. Os instrumentos tributários que se sistematizam e instituem por meio do regime económico e financeiro que integra o presente diploma servem, assim, à concretização do disposto na alínea *h*) do n.º 2 do artigo 66.º da Constituição da República Portuguesa — que incumbe o Estado de compatibilizar no quadro da sua política fiscal o desenvolvimento com a protecção do ambiente e qualidade de vida — e na alínea *r*) do n.º 1 do artigo 27.º da Lei de Bases do Ambiente, que, precisamente, identifica a taxa como instrumento da política do ambiente. Os mesmos instrumentos servem ainda à concretização das recomendações mais urgentes das políticas comunitárias na matéria e dos textos jurídicos que as acompanham e à concretização desse princípio elementar de igualdade tributária que reside em fazer com que cada cidadão contribua na medida do custo ambiental que gere ao todo da comunidade, de acordo com uma regra de equivalência.

Para além dos instrumentos tributários, o regime económico e financeiro dos resíduos contempla um instrumento de índole voluntária, materializado no mercado dos resíduos, o qual tem vindo a denotar um assinalável crescimento, envolvendo um cada vez maior número de operadores, especializando-se em fileiras cada vez mais numerosas. Trata-se de um sector importante da nossa economia que importa estimular, não só por razões de fomento mas, sobretudo, por razões de natureza ambiental: um dos instrumentos fulcrais para garantir que os resíduos são efectiva e adequa-

damente valorizados e reintroduzidos no sistema económico sob a forma material é a aceitabilidade, pelo mercado, dos produtos que integram componentes reutilizáveis ou materiais reciclados, pelo que o mesmo deve estar munido de instrumentos que facilitem a troca de resíduos e que incentivem a sua procura com vista à sua utilização como recurso.

Há, pois, que proporcionar um enquadramento jurídico seguro ao mercado de resíduos e estabelecer os mecanismos institucionais que possam facilitar o encontro da oferta com a procura. O presente diploma consagra, por isso, o princípio da liberdade de comércio dos resíduos, condicionando embora essa liberdade, como é indispensável, às regras que visam acautelar a protecção do ambiente e da saúde pública. É ponto assente na estruturação deste diploma o de que o mercado não contraria, antes ajuda, a concretização de uma alocação eficiente dos resíduos gerados em sociedade, razão pela qual merece estímulo e amparo seguro. Um dos instrumentos que mais podem contribuir para o desenvolvimento do mercado dos resíduos consiste na introdução de um mercado organizado de resíduos que possa permitir o encontro da procura e da oferta destes produtos com rapidez, segurança e eficácia. O presente diploma fixa assim os seus princípios rectores, permitindo a sua institucionalização e desenvolvimento a breve prazo.

O nosso país acompanhará, nesta matéria, a experiência de outros países que nos são próximos e que têm feito das bolsas de resíduos instrumentos fundamentais na dinamização da sua economia e na prossecução das suas políticas ambientais.

Foram ouvidos os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas, a Associação Nacional dos Municípios Portugueses, a Comissão Nacional de Protecção de Dados e as organizações não governamentais do ambiente.

Assim:

Nos termos da alínea *a*) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

## TÍTULO I

### Disposições e princípios gerais

#### CAPÍTULO I

##### Disposições gerais

###### Artigo 1.º

###### Objecto

O presente decreto-lei estabelece o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, e a Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro.

###### Artigo 2.º

###### Âmbito de aplicação

1 — O presente decreto-lei aplica-se às operações de gestão de resíduos, compreendendo toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, bem como às operações de descontaminação de solos e à

monitorização dos locais de deposição após o encerramento das respectivas instalações.

2 — Excluem-se do âmbito de aplicação do presente decreto-lei:

- a) Os efluentes gasosos emitidos para a atmosfera;
- b) As águas residuais, com excepção dos resíduos em estado líquido;
- c) A biomassa florestal e a biomassa agrícola;
- d) Os resíduos a seguir identificados, quando sujeitos a legislação especial:

- i) Resíduos radioactivos;
- ii) Resíduos resultantes da prospecção, extracção, tratamento e armazenagem de recursos minerais, bem como da exploração de pedreiras;
- iii) Cadáveres de animais, ou suas partes, e resíduos agrícolas que sejam chorume e conteúdo do aparelho digestivo ou outras substâncias naturais não perigosas aproveitadas nas explorações agrícolas;
- iv) Explosivos abatidos à carga ou em fim de vida.

Artigo 3.º

Definições

Para os efeitos do disposto no presente decreto-lei, entende-se por:

- a) «Abandono» a renúncia ao controlo de resíduo sem qualquer beneficiário determinado, impedindo a sua gestão;
- b) «Armazenagem» a deposição temporária e controlada, por prazo determinado, de resíduos antes do seu tratamento, valorização ou eliminação;
- c) «Biomassa» os produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura, que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os resíduos a seguir enumerados quando utilizados como combustível:
  - i) Resíduos vegetais provenientes da agricultura e da silvicultura que não constituam biomassa florestal ou agrícola;
  - ii) Resíduos vegetais provenientes da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;
  - iii) Resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel se forem co-incinerados no local de produção e o calor gerado for recuperado;
  - iv) Resíduos de cortiça;
  - v) Resíduos de madeira, com excepção daqueles que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento, incluindo, em especial, resíduos de madeira provenientes de obras de construção e demolição.
- d) «Biomassa agrícola» a matéria vegetal proveniente da actividade agrícola, nomeadamente de podas de formações arbóreo-arbustivas, bem como material similar proveniente da manutenção de jardins;
- e) «Biomassa florestal» a matéria vegetal proveniente da silvicultura e dos desperdícios de actividade florestal, incluindo apenas o material resultante das operações de condução, nomeadamente de desbaste e de desrama, de gestão de combustíveis e da exploração dos povoa-

mentos florestais, como os ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas;

- f) «Centro de recepção de resíduos» a instalação onde se procede à armazenagem ou triagem de resíduos inseridos quer em sistemas integrados de gestão de fluxos de resíduos quer em sistemas de gestão de resíduos urbanos;
- g) «Descarga» a operação de deposição de resíduos;
- h) «Descontaminação de solos» o procedimento de confinamento, tratamento *in situ* ou *ex situ* conducente à remoção e ou à redução de agentes poluentes nos solos, bem como à diminuição dos efeitos por estes causados;
- i) «Detentor» a pessoa singular ou colectiva que tenha resíduos, pelo menos, na sua simples detenção, nos termos da legislação civil;
- j) «Eliminação» a operação que visa dar um destino final adequado aos resíduos nos termos previstos na legislação em vigor, nomeadamente:
  - i) Deposição sobre o solo ou no seu interior, por exemplo em aterro sanitário;
  - ii) Tratamento no solo, por exemplo biodegradação de efluentes líquidos ou de lamas de depuração nos solos;
  - iii) Injecção em profundidade, por exemplo injecção de resíduos por bombagem em poços, cúpulas salinas ou depósitos naturais;
  - iv) Lagunagem, por exemplo descarga de resíduos líquidos ou de lamas de depuração em poços, lagos naturais ou artificiais;
  - v) Depósitos subterrâneos especialmente concebidos, por exemplo deposição em alinhamentos de células que são seladas e isoladas umas das outras e do ambiente;
  - vi) Descarga em massas de águas, com excepção dos mares e dos oceanos;
  - vii) Descarga para os mares e ou oceanos, incluindo inserção nos fundos marinhos;
  - viii) Tratamento biológico não especificado em qualquer outra parte do presente decreto-lei que produz compostos ou misturas finais que são rejeitados por meio de qualquer das operações enumeradas de i) a xii);
  - ix) Tratamento físico-químico não especificado em qualquer outra parte do presente decreto-lei que produz compostos ou misturas finais rejeitados por meio de qualquer das operações enumeradas de i) a xii), por exemplo evaporação, secagem ou calcinação;
  - x) Incineração em terra;
  - xi) Incineração no mar;
  - xii) Armazenagem permanente, por exemplo armazenagem de contentores numa mina;
  - xiii) Mistura anterior à execução de uma das operações enumeradas de i) a xii);
  - xiv) Reembalagem anterior a uma das operações enumeradas de i) a xiii);
  - xv) Armazenagem enquanto se aguarda a execução de uma das operações enumeradas de i) a xiv), com exclusão do armazenamento temporário, antes da recolha, no local onde esta é efectuada;
- l) «Fileira de resíduos» o tipo de material constituinte dos resíduos, nomeadamente fileira dos vidros, fileira dos plásticos, fileira dos metais, fileira da matéria orgânica ou fileira do papel e cartão;
- m) «Fluxo de resíduos» o tipo de produto componente de uma categoria de resíduos transversal a todas as origens, nomeadamente embalagens, electrodomésticos, pilhas, acumuladores, pneus ou solventes;

## 6530

Diário da República, 1.ª série — N.º 171 — 5 de Setembro de 2006

n) «Instalação» a unidade fixa ou móvel em que se desenvolvem operações de gestão de resíduos;

o) «Passivo ambiental» a situação de degradação ambiental resultante do lançamento de contaminantes ao longo do tempo e ou de forma não controlada, nomeadamente nos casos em que não seja possível identificar o respectivo agente poluidor;

p) «Plano» o estudo integrado dos elementos que regulam as acções de intervenção no âmbito da gestão de resíduos, identificando os objectivos a alcançar, as actividades a realizar, as competências e atribuições dos agentes envolvidos e os meios necessários à concretização das acções previstas;

q) «Prevenção» as medidas destinadas a reduzir a quantidade e o carácter perigoso para o ambiente ou a saúde dos resíduos e materiais ou substâncias neles contidas;

r) «Produtor» qualquer pessoa, singular ou colectiva, agindo em nome próprio ou prestando serviço a terceiro cuja actividade produza resíduos ou que efectue operações de pré-tratamento, de mistura ou outras que alterem a natureza ou a composição de resíduos;

s) «Reciclagem» o reprocessamento de resíduos com vista à recuperação e ou regeneração das suas matérias constituintes em novos produtos a afectar ao fim original ou a fim distinto;

t) «Recolha» a operação de apanha, selectiva ou indiferenciada, de triagem e ou mistura de resíduos com vista ao seu transporte;

u) «Resíduo» qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos ou ainda:

i) Resíduos de produção ou de consumo não especificados nos termos das sublinéas seguintes;

ii) Produtos que não obedecem às normas aplicáveis;

iii) Produtos fora de validade;

iv) Matérias acidentalmente derramadas, perdidas ou que sofreram qualquer outro acidente, incluindo quaisquer matérias ou equipamentos contaminados na sequência do incidente em causa;

v) Matérias contaminadas ou sujas na sequência de actividades deliberadas, tais como, entre outros, resíduos de operações de limpeza, materiais de embalagem ou recipientes;

vi) Elementos inutilizáveis, tais como baterias e catalisadores esgotados;

vii) Substâncias que se tornaram impróprias para utilização, tais como ácidos contaminados, solventes contaminados ou sais de ténora esgotados;

viii) Resíduos de processos industriais, tais como escórias ou resíduos de destilação;

ix) Resíduos de processos antipoluição, tais como lamas de lavagem de gás, poeiras de filtros de ar ou filtros usados;

x) Resíduos de maquinagem ou acabamento, tais como aparas de torneamento e fresagem;

xi) Resíduos de extracção e preparação de matérias-primas, tais como resíduos de exploração mineira ou petrolífera;

xii) Matérias contaminadas, tais como óleos contaminados com bifenil policlorado;

xiii) Qualquer matéria, substância ou produto cuja utilização seja legalmente proibida;

xiv) Produtos que não tenham ou tenham deixado de ter utilidade para o detentor, tais como materiais

agrícolas, domésticos, de escritório, de lojas ou de oficinas;

xv) Matérias, substâncias ou produtos contaminados provenientes de actividades de recuperação de terrenos;

xvi) Qualquer substância, matéria ou produto não abrangido pelas sublinéas anteriores;

v) «Resíduo agrícola» o resíduo proveniente de exploração agrícola e ou pecuária ou similar;

x) «Resíduo de construção e demolição» o resíduo proveniente de obras de construção, reconstrução, ampliação, alteração, conservação e demolição e da derrocada de edificações;

z) «Resíduo hospitalar» o resíduo resultante de actividades médicas desenvolvidas em unidades de prestação de cuidados de saúde, em actividades de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em actividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos, tais como acupuntura, *piercings* e tatuagens;

aa) «Resíduo industrial» o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água;

bb) «Resíduo inerte» o resíduo que não sofre transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não pode ser solúvel nem inflamável, nem ter qualquer outro tipo de reacção física ou química, e não pode ser biodegradável, nem afectar negativamente outras substâncias com as quais entre em contacto de forma susceptível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cujos lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas;

cc) «Resíduo perigoso» o resíduo que apresente, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduos;

dd) «Resíduo urbano» o resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações;

ee) «Reutilização» a reintrodução, sem alterações significativas, de substâncias, objectos ou produtos nos circuitos de produção ou de consumo de forma a evitar a produção de resíduos;

ff) «Tratamento» o processo manual, mecânico, físico, químico ou biológico que altere as características de resíduos de forma a reduzir o seu volume ou perigosidade bem como a facilitar a sua movimentação, valorização ou eliminação após as operações de recolha;

gg) «Triagem» o acto de separação de resíduos mediante processos manuais ou mecânicos, sem alteração das suas características, com vista à sua valorização ou a outras operações de gestão;

hh) «Valorização» a operação de reaproveitamento de resíduos prevista na legislação em vigor, nomeadamente:

i) Utilização principal como combustível ou outros meios de produção de energia;

ii) Recuperação ou regeneração de solventes;

iii) Reciclagem ou recuperação de compostos orgânicos que não são utilizados como solventes, incluindo

## Anexo 5 - Decreto - Lei 183/ 2009 de 10 de Agosto.

5170

Diário da República, 1.ª série—N.º 153—10 de Agosto de 2009

**MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO  
DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL**

**Decreto-Lei n.º 183/2009**

de 10 de Agosto

Desde a publicação do Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, o qual procedeu à transposição para a ordem jurídica nacional da Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros, o sector nacional dos resíduos evoluiu significativamente, estando hoje melhor estruturado e capacitado para a plena aplicação do princípio comunitário da hierarquia das operações da gestão de resíduos. Actualmente, o País encontra-se dotado de uma rede de operadores licenciados para a gestão de resíduos e de um conjunto de entidades gestoras de fluxos específicos que orientam as respectivas actividades para a maximização da reciclagem e da valorização, tendo vindo a assistir-se a um reforço substancial da capacidade nacional de valorização material, orgânica e energética de resíduos.

Neste sentido, entende-se que o desenvolvimento do sector não será certamente alheio às reformas que têm vindo a ser introduzidas ao nível do quadro legal aplicável, nomeadamente através do regime geral da gestão dos resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, que cria instrumentos estruturantes e inovadores de incentivo à reciclagem e valorização, com destaque para a taxa de gestão de resíduos, e do regime jurídico da gestão dos resíduos de construção e demolição, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 46/2008, de 12 de Março, que concretiza a política de prevenção e valorização para este fluxo, condicionando de forma significativa a sua deposição em aterro.

Não obstante o manifesto esforço de adaptação do sector a elevados padrões de exigência ambiental, importa dar continuidade à política de promoção da reciclagem e valorização, tendo em vista o cumprimento da Directiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro, relativa aos resíduos, que fixa metas de reciclagem particularmente exigentes, designadamente para resíduos urbanos e de construção e demolição.

Foi ainda identificada a necessidade de garantir a total conformidade da legislação nacional com a Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Setembro, designadamente no que se refere ao âmbito de aplicação, aos conceitos, ao conteúdo das licenças, às obrigações de reporte e registo, ao prazo de adaptação aos requisitos da directiva e às medidas de redução dos riscos para o ambiente.

Todas estas circunstâncias aconselharam a revisão do quadro legal aplicável à deposição de resíduos em aterro, numa lógica, por um lado, de reforço das medidas de promoção da reciclagem e da valorização e de adaptação da operação de deposição de resíduos em aterro a elevados padrões de exigência ambiental e, por outro, de harmonização legislativa e de simplificação e economia processual.

Neste enquadramento, salientam-se diversas alterações introduzidas pelo decreto-lei ora aprovado.

É reforçada a aplicação do princípio da hierarquia de gestão de resíduos, prevendo a minimização da deposição em aterro de resíduos que tenham potencial de reciclagem e valorização, através de restrições à admissão de resíduos a incluir na respectiva licença em prazo pré-determinado.

No que especificamente concerne à valorização de resíduos urbanos biodegradáveis — pese embora o progressivo e consistente incremento da capacidade nacional instalada ao nível de unidades de tratamento mecânico e ou biológico — a necessidade introdução de ajustamentos físicos e financeiros a diversos projectos de investimento imprescindíveis para o cumprimento das metas de desvio de aterro estabelecidas no Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, veio aconselhar a respectiva recalendrarização, no uso da faculdade derogatória consagrada na Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, a exemplo do adoptado noutros Estados membros.

Ainda na perspectiva da maximização da reciclagem e da valorização, cria-se um enquadramento para a recuperação dos resíduos potencialmente valorizáveis encaminhados para aterro, admitindo-se a deposição temporária em célula específica desde que devidamente justificada e desde que identificado o local de destino.

Numa lógica de desconcentração, atribui-se às comissões de coordenação e desenvolvimento regional competências de licenciamento para todos os tipos de aterros, com excepção dos abrangidos pelo anexo I do regime jurídico da avaliação de impacte ambiental, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 69/2000, de 3 de Maio, e dos associados a actividades industriais licenciadas por outras entidades da administração.

Racionalizam-se procedimentos, passando a ser necessária, para efeitos de início do procedimento de licenciamento, parecer relativo à compatibilidade da localização emitida pela comissão de coordenação e desenvolvimento regional territorialmente competente, que, no futuro próximo tenderá a ser efectuado através de sistemas de informação que permitam ao requerente, conhecer da compatibilidade da localização, através de um simulador *on-line*. São ainda clarificadas as normas relativas à consulta de entidades no âmbito do procedimento de licenciamento.

Por outro lado, e na mesma lógica de simplificação, deixa de haver duas fases de licenciamento distintas — que implicavam a emissão de uma licença de instalação e de uma licença de exploração do aterro — passando a haver a emissão de uma única licença, emitida no âmbito do procedimento de licenciamento da operação de deposição de resíduos em aterro estabelecido no capítulo IV do presente decreto-lei, a qual habilita o operador à construção e exploração do aterro.

Procede-se a uma articulação deste regime jurídico com os referentes à avaliação de impacte ambiental e à prevenção e controlo integrados da poluição, prevendo-se que, no caso de aterros sujeitos a este último regime, o pedido de licença para a operação de deposição de resíduos em aterro passe a ser efectuado através do formulário para o pedido de licença ambiental.

São definidas as normas relativas à aplicação do regime jurídico ora aprovado a aterros já licenciados ou em funcionamento, bem como as relativas ao dever de registo e informação sobre as licenças emitidas.

No que respeita às regras de admissão de resíduos em aterro, as mesmas são ajustadas tendo em consideração a Decisão n.º 2003/33/CE, do Conselho, de 19 de Dezembro de 2002.

Finalmente, actualiza-se o regime contra-ordenacional à luz do disposto na lei quadro das contra-ordenações ambientais, aprovada pela Lei n.º 50/2006, de 29 de Agosto.

Foram ouvidos os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas e a Associação Nacional de Municípios Portugueses.

Assim:

Nos termos da alínea *a*) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

## CAPÍTULO I

### Disposições e princípios gerais

#### Artigo 1.º

##### Objecto

1 — O presente decreto-lei estabelece:

*a*) O regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, e  
*b*) Os requisitos gerais a observar na concepção, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros, incluindo as características técnicas específicas para cada classe de aterros.

2 — O presente decreto-lei transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros, alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Setembro, e aplica a Decisão n.º 2003/33/CE, do Conselho, de 19 de Dezembro de 2002.

3 — O presente decreto-lei não prejudica o disposto no regime da prevenção e controlo integrados da poluição, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de Agosto, quando aplicável.

#### Artigo 2.º

##### Âmbito de aplicação

1 — O presente decreto-lei aplica-se a todos os aterros que se enquadram na definição prevista na alínea *c*) do n.º 1 do artigo 4.º

2 — Estão excluídas do âmbito de aplicação do presente decreto-lei as seguintes operações:

*a*) Espalhamento de lamas, incluindo as lamas provenientes do tratamento de águas residuais e as lamas resultantes de operações de dragagem e de matérias análogas, com o objectivo de fertilização ou de enriquecimento dos solos;

*b*) Utilização de resíduos inertes e que se prestem para o efeito em obras de reconstrução ou restauro e enchimento ou para fins de construção, nos aterros;

*c*) Utilização de solos e rochas, não contendo substâncias perigosas, designadamente na recuperação ambiental e paisagística de minas e pedreiras e na cobertura de aterros destinados a resíduos;

*d*) Deposição de lamas de dragagem não perigosas nas margens de pequenos cursos de água de onde tenham sido dragadas, bem como de lamas não perigosas em cursos de água superficiais, incluindo os respectivos leitos e subsolos;

*e*) Deposição de solos e rochas e de resíduos, resultantes da prospecção e exploração de depósitos e massas minerais ou de actividades destinadas à transformação de produtos dela resultantes, inclusive nos casos em que aquela deposição ocorra no âmbito da actividade de requalificação ou recuperação ambiental de antigas áreas mineiras degradadas e abandonadas, integrada em planos e projectos

aprovados ao abrigo do Decreto-Lei n.º 198-A/2001, de 6 de Julho.

#### Artigo 3.º

##### Objectivos e caracterização

1 — O presente decreto-lei tem por objectivos evitar ou reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente da deposição de resíduos em aterro, quer à escala local, em especial a poluição das águas superficiais e subterrâneas, do solo e da atmosfera, quer à escala global, em particular o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana.

2 — A deposição de resíduos em aterro, prevista no presente decreto-lei, constitui uma operação de gestão de resíduos nos termos do regime geral de gestão de resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro.

#### Artigo 4.º

##### Definições

1 — Para efeitos do presente decreto-lei, entende-se por:

*a*) «Alvéolo» a estrutura espacial em que uma célula de um aterro pode ser dividida;

*b*) «Armazenagem subterrânea» a deposição permanente de resíduos numa cavidade geológica profunda como, por exemplo, uma mina de sal ou de potássio;

*c*) «Aterro» a instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural, incluindo:

*i*) As instalações de eliminação internas, considerando-se como tal os aterros onde o produtor de resíduos efectua a sua própria eliminação de resíduos no local de produção;

*ii*) Uma instalação permanente, considerando-se como tal a que tiver uma vida útil superior a um ano, usada para armazenagem temporária;

*d*) «Biogás» o gás produzido pela biodegradação anaeróbia da matéria orgânica;

*e*) «Célula» a estrutura espacial em que um aterro pode ser dividido;

*f*) «Detentor» a definição constante da alínea *i*) do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro;

*g*) «Eluato» a solução obtida num ensaio de lixiviação em laboratório;

*h*) «Investimento global do aterro» o valor da aquisição do terreno destinado à instalação do aterro, a que acresce o valor da construção e do equipamento necessário para assegurar a sua exploração;

*i*) «Laboratório acreditado» o laboratório reconhecido formalmente pelo Organismo Nacional de Acreditação, no domínio do Sistema Português da Qualidade, com competência para realizar actividades específicas no âmbito do presente decreto-lei;

*j*) «Lixiviados», os líquidos que percolam através dos resíduos depositados e que efluem de um aterro ou nele estão contidos;

*l*) «Operador» a pessoa singular ou colectiva titular do alvará de licença que é responsável pelo aterro;

*m*) «Resíduo» a definição constante da alínea *ii*) do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro;

*n*) «Resíduos biodegradáveis» os resíduos que podem ser sujeitos a decomposição anaeróbia ou aeróbia, desig-