



RICARDO FILIPE GUERREIRO REIS

Licenciado em Ciências da Engenharia do Ambiente

Contribuição para o Estudo da Presença e da Remoção de Cianetos em Lixiviados - Caso de Estudo de um Aterro Sanitário Português

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE,
PERFIL DE SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa
dezembro, 2023



Júri:

Presidente: Doutora Maria da Graça Madeira Martinho, ,
Professora Associada da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Arguentes: Engenheiro Rui Rosado de Sousa Dores,
Assistente Convidado da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Orientador: Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Associada da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Orientadora: Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Associada da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade NOVA de Lisboa

Coorientadora: Rita Alexandra de Jesus Marques Dias Santos
Investigadora do CENSE na Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade NOVA de Lisboa

[Contribuição para o Estudo da Presença e da Remoção de Cianetos em Lixiviados - Caso de Estudo de um Aterro Sanitário Português]

Copyright © Ricardo Filipe Guerreiro Reis, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor

● AGRADECIMENTOS

Agora que o final desta jornada académica se aproxima, custa cada vez mais olhar para trás e perceber tudo o que irá ficar nesta instituição que me moldou como nunca pensei. Desde logo, agradecer aos meus pais que sempre me incutiram a ideia de chegar à faculdade e concluir um curso superior. Nada do que sou hoje faria sentido sem que ambos estivessem presentes. À minha mãe, por toda a paciência que sempre teve comigo, com a pessoa difícil que sou, e ao apoio que sempre me deu para realizar os meus sonhos e seguir o meu caminho. Ao meu pai, por todo o exemplo de vida que foi, é e sempre será. Torna-se difícil descrever tudo aquilo que aprendo contigo todos os dias. Por tudo o que passaste na vida e pelo Homem que te tornaste, pela educação que nos incutes todos os dias, esta vai por ti. Ao meu irmão que sempre está lá para mim e que me mostra todos os dias que podemos ser tudo o que queremos da forma que quisermos. “Maninho”, finalmente consegui. Aos meus avós maternos por me terem criado na fase mais inicial da minha vida e me terem ensinado a ser gente. Têm e terão para sempre um lugar especial na minha vida e nas minhas conquistas. Aos meus avós paternos, principalmente para a minha avó, que me viu entrar, mas infelizmente não estará presente para me ver sair da faculdade. Querida avó Celeste, onde quer que estejas quero que saibas que nunca te esquecerei e que o teu neto conseguiu terminar o curso.

É também para mim importante neste momento reviver todo o meu percurso académico e as pessoas que dele fizeram parte. No que à academia diz respeito, um obrigado à Praxe, na representação da CoPe de Ambiente, por me terem recebido de braços abertos e me terem dado a oportunidade de praxar e ser praxado e, desta forma, ter conhecido tantas e tão boas pessoas que mudaram a minha vida. Obrigado por isso à Maria Melo, Maria Carvalho, Leandro Alvernaz, Rafael Miguel, Filipa Couchinho, Inês Wilson, Mariana Gascão e Guilherme Abana, presidentes de CoPes que vi criar e desfazer, mas que sempre me aceitaram como sou.

Um obrigado à turma de 2015/16 que comigo entrou e que fui vendo aos poucos sair sempre com orgulho de ter dividido espaço, amizade e conhecimento com todos vós. Um obrigado a todos os que tive a oportunidade de praxar. Todos deixaram em mim um pouco de vocês por ter aprendido tanto, mas tanto, com cada um de vós. Agradecer também a alguns docentes que marcaram a minha vida escolar e académica e que me inspiraram através do conhecimento e da pedagogia que transpiram naturalmente. Ao professor Rudolfo Pereira que no secundário me fez ver a vida de outra forma e sempre acreditou nas minhas capacidades, mesmo quando eu próprio duvidei. Agradecer ao professor António Rodrigues por ter sido a porta de entrada para um curso que não sabia que amava, mas que com o tempo aprendi a amar e muito devido à paixão que sempre nos demonstrou. E por fim ao professor Pedro Coelho, que é para mim a maior referência como pedagogo que conheci. Nunca irei esquecer as suas aulas ou as conversas informais que por vezes teve comigo. Quero que saiba que tem um lugar muito especial na minha formação.

E agora, mas não menos importante, agradecer às pessoas que conheci na faculdade e mudaram para sempre a palavra “amigo”. As pessoas que me viram no fundo do poço e me puxaram para cima. Que nunca, mas nunca, desistiram de mim por mais que eu próprio já tivesse desistido. Serão para sempre tudo para mim e ficarão para sempre marcados na minha

alma porque me ajudaram a crescer como homem e a tornar-me na pessoa que hoje sou. Falo de ti, Vanessa Alves, que partilhaste comigo tantos e tão bons momentos. Que a vida profissional nos traga ainda mais e melhores. De ti, Maria Albuquerque, que, para além de amiga, foste confidente e porto de abrigo. Aquilo que fazes e fizeste por mim nunca será esquecido. De ti, António Carneiro, que me ensinaste que num amigo também pode estar um irmão. Nunca conseguirei verdadeiramente agradecer pelo peso que tens na minha vida. E por fim tu, Dinis Seia, que és parceiro de aventuras. Que me ensinaste a ver a vida com um sorriso na cara e que todos os dias acrescentas mais alguma coisa à lista infindável de agradecimentos que te devo. A todos eu devo tudo o que com este documento termina e quero que saibam isso. Aos amigos Carlos Correia, Duarte Silva, João Carvalho, Tomás Monteiro, Mauro Oliveira e Pedro André um agradecimento especial por terem feito do meu tempo na faculdade um tempo muito mais animado.

Por fim, resta agradecer ao DCEA e à professora Rita Maurício por ter aceitado o desafio de ser minha orientadora. Ao Diogo Sousa e à Rita Dias pelo trabalho impecável de acompanhamento, e até de certa mentoria, que me foram dando durante o processo de recolha de dados e informação. Aprendi imenso neste ano de trabalho convosco. Obrigado, Joana Correia, pelo trabalho que desempenhaste durante o teu período de estágio nesta campanha, o teu trabalho teve bastante importância para mim e para o documento que se segue. E como não poderia deixar de ser, um obrigado a esta instituição, na representação de todos os diretores que vi passar, pela oportunidade de estudar na FCT NOVA e de me tornar engenheiro do ambiente.

“Segue o teu destino,
Rega as tuas plantas,
Ama as tuas rosas.
O resto é a sombra
De árvores alheias.” (Ricardo Reis).

● RESUMO

Os lixiviados, ou águas lixiviantes, têm origem na humidade própria dos resíduos, libertada através da compactação, na precipitação direta sobre zonas em exploração e na decomposição dos materiais confinados, que originam fenómenos de percolação através dos resíduos em aterro, dando origem a efluentes com carga poluente elevada. Estes são usualmente tratados recorrendo a sistemas de tratamento diversos, sendo os mais comuns, os sistemas biológicos, de onde se destacam os sistemas de lagunagem. Os lixiviados são caracterizados por apresentarem elevadas cargas poluentes, por serem efluentes normalmente com concentrações elevadas em azoto, fósforo e carbono, o que pode levar a uma elevada contaminação dos respetivos meios receptores (normalmente aquáticos). A presença de compostos como metais pesados ocorre com regularidade, aumentando, também, a carga tóxica dos lixiviados. Devido à elevada complexidade que estes tipos de efluentes representam surgem diversos tipos de problemas associados ao seu tratamento, nomeadamente, no que concerne à quantidade de matéria orgânica presente. Outro problema associado aos lixiviados é a presença de cianetos, que está, normalmente, associada à presença de resíduos que contêm esta substância. Contudo, não é de todo comum o aparecimento desta substância apenas durante o processo de tratamento do lixiviado. Sendo o cianeto um poluente com elevada toxicidade, a sua descarga, quer no meio recetor quer para um sistema de tratamento de águas residuais urbanas convencional, pode representar um problema grave, perturbando quer a estabilidade e vida dos ecossistemas quer os processos de tratamento biológicos.

Este trabalho pretendeu estudar a presença de cianetos numa Estação de Pré-Tratamento de Água Lixivante (EPTAL), tendo sido o principal objetivo perceber as causas do seu aparecimento e respetivos mecanismos. O cianeto, no caso de estudo, foi detetado apenas durante o processo de tratamento biológico, nomeadamente, nas etapas de lagoas arejadas. Foi ainda incluído neste estudo as possíveis soluções e, ou tratamentos adicionais para a remoção ou não formação de cianeto. O trabalho incluiu várias etapas, tendo-se iniciado por um estudo do estado da arte, seguido de um plano e campanha de monitorização e finalmente uma análise de resultados. Com base nos resultados obtidos foram indicadas alterações ao sistema de tratamento e tratamentos adicionais concretos para o caso de estudo. Concluiu-se que o processo de nitrosação, e a possível presença de tiocianato, são as hipóteses mais prováveis de processos que estão na base da formação de cianeto no caso estudado.

Palavras chave: Cianetos, Cloreto, Ferro, Lixiviado, Nitrato, Nitrito, Tiocianato, Tratamento de lixiviados.

● ABSTRACT

Leachate, or leaching water, originates from the waste's own moisture, released through compaction, direct precipitation on areas in operation and the decomposition of confined materials, which causes percolation phenomena through the waste in the landfill, giving rise to effluents with a high pollutant load. These are usually treated using a variety of treatment systems, the most common of which are biological systems, including lagoon systems. Leachate is characterized by high pollutant loads, as it is usually effluent with high concentrations of nitrogen, phosphorus and carbon, which can lead to high contamination of the respective receiving environments (usually aquatic). The presence of compounds such as heavy metals occurs regularly, also increasing the toxic load of the leachate. Due to the high complexity of these types of effluents, there are various problems associated with their treatment, particularly with the amount of organic matter present. Another problem associated with leachate is the presence of cyanide, which is usually associated with the presence of waste containing this substance. However, it is not at all common for this substance to appear only during the leachate treatment process.

This work aimed to study the presence of cyanide in a Leachate Pre-Treatment Plant (EPTAL), with the main objective being to understand the causes of its appearance and the respective mechanisms. In the case study, cyanide was only detected during the biological treatment process, namely in the aerated lagoon stages. This study also included possible solutions and/or additional treatments to remove or avoid the formation of cyanide. The work included several stages, starting with a study of the state of the art, followed by a monitoring plan and campaign and finally an analysis of the results. Based on the results obtained, changes to the treatment system and specific additional treatments were indicated for the case study. It was concluded that the nitrosation process and the possible presence of thiocyanate are the most likely hypotheses for the processes underlying the formation of cyanide in the case studied.

Keywords: Cyanides, Chloride, Iron, Leachate, Nitrate, Nitrite, Thiocyanate, Treatment

Índice

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2	ESTADO DA ARTE	2
2.1	Aterros e Lixiviados	2
2.2	Tipos de Estações de Tratamento de Águas Lixiviantes.....	5
2.3	Cianetos	7
2.4	Presença e Formação de Cianetos em Águas Residuais	8
2.5	Tipos de Remoção de Cianetos em Águas Lixiviantes e Respetivos Sistemas de Tratamento	10
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1	Condutividade, Temperatura e pH	16
3.2	Sólidos (Totais, Suspensos Totais e Voláteis)	17
3.3	Carência Química de Oxigênio (CQO)	17
3.4	Cianetos	18
4	CASO DE ESTUDO	19
4.1	Caraterização da EPTAL.....	19
4.2	Plano Experimental	22
4.2.1	Pontos de Amostragem.....	22
4.2.2	Determinações Analíticas.....	22
4.2.3	Gestão de Cenários.....	24
4.2.4	Recolha de Amostras.....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1	Caraterização da Situação de Referência	27
5.2	Comparação de Histórico de Parâmetros Chave	28
5.3	Campanha de Monitorização.....	32
6	CONCLUSÕES	41
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
8	ANEXOS	48

Índice de Figuras

Figura 1 – Tipos de opção de tratamento para lixiviados.	5
Figura 2 -Tratamento de lixiviados com base em diferentes tipos.	7
Figura 3-Sonda WTW inoLab pH/ION 735 presente no laboratório da NOVA SST. ...	16
Figura 4 - Sonda WTW inoLab Cond 7110 presente no laboratório da NOVA SST.....	16
Figura 6- Preparação de diluições para análise de CQO.	17
Figura 5- Preparação de diluições para análise de CQO.	17
Figura 7 - Diagrama de circuitos do afluente à Estação de tratamento de Lixiviados. ..	20
Figura 8 - Diagrama de circuitos do efluente líquido referente à estação de pré- tratamento de lixiviado em estudo.	21
Figura 9- Pontos de amostragem sugeridos para a campanha de monitorização.....	22
Figura 10 - Esquema representativo da divisão do plano de monitorização ao longo de 4 semanas.	24
Figura 11 - Gráfico de comparação entre os valores de concentração de cianeto e de azoto total.	28
Figura 12 - Gráfico de comparação entre os valores de concentração de cianeto e de nitrito.	29
Figura 13 - Gráfico de comparação da concentração de cianeto e condutividade.....	29
Figura 14 - Gráfico de comparação da concentração de cianeto e cloretos.....	30
Figura 15 - Gráfico de comparação da concentração de cianetos e a precipitação diária referente à estação meteorológica.	31
Figura 16 - Gráfico comparativo dos valores de concentração de cianeto e a temperatura referente à estação meteorológica.	31

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de uma água lixiviante de um aterro com base na sua composição.....	4
Tabela 2 - Eficiência de tratamento em função das características do lixiviado.	6
Tabela 3 - Tipo de cianeto com base no pH do meio.	8
Tabela 4 - Constantes de formação de complexos metálicos.	8
Tabela 5 - Valores Limite de Emissão acordados entre a entidade gestora do aterro e a entidade que gere as águas municipais.....	21
Tabela 6 - Parâmetros a analisar em todas as amostras.	23
Tabela 7 - Gestão de cenários propostos com base em hipóteses de presença de cianeto.	25
Tabela 8 - Quadro comparativo do Afluente, Efluente e respetivo cumprimento do VLE para valores de Cianetos totais, em mg/l CN, disponibilizados pela entidade gestora.	27
Tabela 9 - Resultados das análises químicas efetuadas pela FCT com base nos diferentes órgãos da EPTAL em estudo.	33
Tabela 10 - Valores médios da análise de alguns parâmetros replicados por ambos os laboratórios.....	35
Tabela 11 - Dados das análises aos parâmetros considerados importantes para a produção de cianeto na lagoas arejadas.....	37
Tabela 12 - Análises da FCT efetuadas na primeira campanha.....	48

Tabela 13 - Análises da FCT referentes à segunda semana de campanha.....	49
Tabela 14 - Dados do laboratório externo com alguns parâmetros de controlo que não foram considerados relevantes para o estudo.....	50
Tabela 15 - Valores de oxigénio dissolvido (mg/L) nas lagoas arejadas em cada um dos dias de amostragem na campanha.	52

Siglas e Acrónimos

APA	Agência Portuguesa do Ambiente.
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
EPTAL	Estação de Pré-Tratamento de Águas Lixiviantes
ETAL	Estação de Tratamento de Águas Lixiviantes
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
LA1	Lagoa Arejada 1
LA2	Lagoa Arejada 2
LS	Lagoa de Sedimentação
ORP	Potencial de Oxidação Redução
PdJ	Poço do Jardim
PL1	Poço de Lixiviados 1
PL7	Poço de Lixiviados 7
RU	Resíduos Urbanos.
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
UV	Ultravioleta
VLD	Valor Limite de Descarga
VLE	Valor Limite de Emissão

Símbolos

%	Porcentagem
l	Litro
g	Gramma
ha	Hectares
N	Azoto
P	Fósforo
Fe	Ferro
Fe ³⁺	Ferro Férrico
NO ₃ ⁻	Nitrato
NO ₂ ⁻	Nitrito
FeCl ₃	Cloreto de Ferro (III)
CN ⁻	Cianeto
Zn	Zinco
Cd	Cádmio
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Co	Cobalto
Ag	Prata
pH	Potencial de acidez
Cl	Cloro
mg	Miligramma
m ³	Metro cúbico

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O cianeto é um composto com elevada toxicidade que se está presente no ambiente e, por essa razão, também presente em águas residuais e em lixiviados. Contudo, a sua formação durante os processos de tratamento de águas residuais é incomum, e por isso, pouco reportada, sendo desconhecido qualquer estudo no caso do tratamento de lixiviados.

Esta dissertação estudou o caso de formação de cianeto durante o processo de tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos.

Assim, estabeleceram-se os seguintes objetivos:

- Perceber como se forma o cianeto em meio aquático;
- Entender como os processos de tratamento de águas residuais podem influenciar a formação de cianeto;
- Avaliar de que forma o cianeto se está a formar na estação de tratamento de água lixiviante do caso de estudo;
- Apresentar soluções de resolução do problema de cianeto na estação.

Para tal foi necessário discernir sobre a problemática através da revisão do estado da arte, seguindo-se os materiais e métodos aplicados para obtenção de resultados para esta dissertação. Seguiu-se a caracterização do caso de estudo, os resultados e discussão dos mesmos. Finalmente, as conclusões obtidas, onde se tentou dar resposta ao problema em estudo.

ESTADO DA ARTE

2.1 Aterros e Lixiviados

Devido à economia atual tem-se assistido a um aumento do volume e da complexidade de resíduos produzidos pela sociedade facto esse que, associado à sua incorreta gestão e tratamento, tem criado vários riscos para a saúde humana e para os ecossistemas em geral (UNEP, 2023). A expansão de cidades e o crescimento populacional a nível mundial tem resultado numa diminuição das áreas disponíveis para deposição de resíduos, para além do passivo inerente ao elevado número de anos onde se materializou a deposição de resíduos em solos sem qualquer tipo de controlo ou planeamento que causam e causaram problemas graves e persistentes de poluição da água, solo e do ar em diferentes partes do mundo (Ghosh & Hasan, 2011).

A técnica de depositar resíduos em aterro aplica princípios de engenharia para confinar os resíduos numa menor área possível, reduzindo o seu volume (Brás *et al.*, 2017). O aterro sanitário é uma solução bastante utilizada, tonando-se generalizada sendo por ser um dos métodos tecnológicos mais baratos que é utilizado nos países desenvolvidos para deposição final e confinamento de resíduos (Oakley *et al.*, 2012; Brás *et al.*, 2017). Vários foram os estudos realizados para entender como minimizar os efeitos quer na deposição dos resíduos, como na captura e tratamento dos subprodutos provenientes da degradação dos mesmos em aterro sanitário, de modo a reduzir a possibilidade de riscos para o ambiente, a saúde pública e segurança comparativamente a outros métodos de deposição não controlada de resíduos (Tchobanoglous *et al.*, 1993; Brás *et al.*, 2017).

Segundo o Parlamento Europeu, através de uma publicação referente ao ano de 2020 e recentemente atualizada, a quantidade de resíduos sólidos urbanos depositada em aterro diminuiu de 24%, no ano de 2017, para 18% em 2020, pretendendo a União Europeia que este valor diminua para 10% dos resíduos urbanos produzidos que são colocados em aterro até 2035 (Parlamento europeu, 2023). Ainda através desta informação verificou-se que Portugal é um dos estados membro onde a prática de colocação de resíduos em aterro ainda é alta comparativamente com os outros países da União Europeia, sendo esta superior a 50% dos resíduos produzidos em 2020 (Parlamento Europeu, 2023). Estes valores mantiveram-se inalterados segundo o Relatório Anual Resíduos Urbanos de 2021, disponibilizado pela Agência Portuguesa do Ambiente, e onde Portugal apresenta valores de deposição em aterro de 53% dos resíduos urbanos produzidos em 2021 (APA, 2022).

Constata-se uma crescente preocupação na diminuição da produção de resíduos, bem como dos impactos ambientais, associados à produção e gestão dos mesmos, tendo-se registado uma mudança em relação às soluções utilizadas para a sua eliminação, contribuindo para a adoção de novas políticas destinadas a reduzir e desviar os resíduos encaminhados para aterros e lixeiras, para soluções de prevenção, reutilização, reciclagem e outras formas de valorização tal como é descrito no Decreto-Lei n.º 152-D/2017 publicado em Diário da República (Decreto-Lei n.º 152-D/2017). Em Portugal, a legislação vigente, considera que nos aterros se incluem 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” e instalações permanentes, “considerando-se como tal a que tiver uma vida útil superior a um ano, usada para armazenagem temporária” como é descrito no documento emitido pela Presidência do Conselho de Ministros no ano de 2020 (Decreto-Lei n.º 102-D/2020). Mesmo sendo considerado um método seguro de tratamento de resíduos, deste resultam a produção de biogás e de um efluente (lixiviado). Estes efluentes necessitam de ser recolhidos e tratados de forma adequada, para evitar que sejam lançados no ambiente, provocando impactos ambientais significativos (Brás *et al.*, 2017).

Associado ao aterro sanitário está obrigatoriamente um sistema de recolha de águas lixiviantes (lixiviados) que posteriormente devem ser corretamente tratadas para que a sua ação sobre os meios recetores seja o menos prejudicial possível. Considera-se lixiviado qualquer líquido efluente que contenha material indesejado proveniente da percolação através do depósito de resíduos, seja em aterro seja em lixeira, e que eflua de um aterro ou nele esteja contido (Decreto-Lei n.º 102-D/2020; Mukherjee *et al.*, 2015). Assim, e segundo o DL 102-D/2020, os lixiviados recolhidos, devem ser submetidos a um tratamento adequado nos termos da legislação em vigor e por isso têm de ser encaminhados para a estação de tratamento mais próxima ou tratadas *in situ* pela entidade gestora do aterro tal como é descrito no Decreto-Lei anteriormente referido, onde se afirma: “o tratamento dos lixiviados pode ser efetivado por uma das seguintes vias: a) Tratamento próprio, em estação de tratamento de águas lixiviantes (ETAL), ficando a rejeição nos meios recetores sujeita aos procedimentos de licenciamento estabelecidos na Lei da Água, aprovada pela Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, e no regime da utilização dos recursos hídricos, estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 226 -A/2007, de 31 de maio, ambos na sua redação atual, e de acordo com o princípio da abordagem combinada definido no artigo 53.º da Lei da Água. b) Pré-tratamento em instalação própria antes do encaminhamento para o sistema público de drenagem e tratamento de águas residuais urbanas, nos termos exigidos pela entidade gestora do sistema ao abrigo do artigo 54.º do regime da utilização dos recursos hídricos”.

A interpretação da lei descrita leva a resumir que a gestão e tratamento das águas lixiviantes pode ser efetuada pela entidade gestora do aterro, tal como referido anteriormente, ou efetivada em parceria com a ETAR mais próxima, que delimita os valores máximos de qualidade de parâmetros limitantes, como a carência química de oxigénio (CQO) e o Azoto, para o bom funcionamento dos seus processos, e com base na lei vigente, através de contrato. Cabe, por isso, à entidade responsável pela gestão do aterro fazer com que o tratamento dos lixiviados seja suficiente para apresentar a melhor qualidade possível para descarga em coletor municipal, de acordo com os valores definidos pela entidade gestora do saneamento municipal (Decreto-Lei n.º 102-D).

Todas as águas lixiviantes contêm valores elevados de alguns parâmetros que são considerados de referência em qualquer que seja a legislação referente à descarga de água em meio recetor. Para efetuar a caracterização de um lixiviado, os fatores mais importantes são o caudal, a composição química e a idade dos resíduos que estão na sua origem (Gasjki *et al.*, 2012; Lou *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2015). A Carência bioquímica de oxigénio (CBO), a carência química de oxigénio (CQO), o carbono orgânico total (COT), os sólidos suspensos totais (SST), os sólidos dissolvidos totais (SDT), poluentes orgânicos recalcitrantes, compostos azotados, compostos de sulfato e metais pesados, são normalmente os parâmetros mais importantes para a monitorização e controlo da qualidade dos lixiviados de aterros sanitários (Mukherjee *et al.*, 2015). Na vertente do caudal, a precipitação, o escoamento superficial e a intrusão no solo são os fatores mais importantes, uma vez que ajudam a quantificar o caudal de lixiviado tal como representado na equação (1) (Levy & Cabeças, 2006). As condições climáticas e hidrogeológicas são os fatores não controláveis pelo operador que mais influenciam a gestão de um aterro sanitário e das águas lixiviantes por ele produzidas, uma vez que o caudal é influenciado pela precipitação média anual e pela evaporação média do ano. (Mukherjee *et al.*, 2015).

$$Q_{\text{lixiviado}} = h_{RUi} + P_i - Evp_i \quad (1)$$

h_{RUi} – Volume de água proveniente dos resíduos urbanos confinados no ano i (m^3)

P_i - Precipitação média do ano i (m^3)

$Evpi$ – Evaporação média do ano i (m^3)

Já na composição do lixiviado existem fatores completamente dispares que a influenciam, nomeadamente, as características dos resíduos colocados em aterro, a idade do aterro, os problemas com a manutenção e operação do aterro, o nível de compactação dos resíduos depositados e a própria cobertura vegetal mais próxima (Environment Agency, 2014; Levy & Cabeças, 2006; Mukherjee *et al.*, 2015). Dentro dos aspetos relacionados com a manutenção e operação dos aterros destacam-se as diferenças da recirculação das águas lixiviantes e do refugo do pré-tratamento. Para além do referido anteriormente, os próprios processos internos no aterro como decomposição do material orgânico e a produção de calor e biogás, e transporte dos mesmos, são também fatores que influenciam fortemente a composição final do lixiviado (Mukherjee *et al.*, 2015).

Apesar da composição dos resíduos ser o principal influenciador na composição do lixiviado, existem diferentes fatores que contribuem para a mesma. Dos diferentes fatores que contribuem para a composição do lixiviado, destaca-se a idade do aterro uma vez que se caracteriza por ser um dos fatores com impacto significativo nas concentrações de azoto e de compostos orgânicos, influenciado também a própria biodegradabilidade do lixiviado, que diminui com o aumento da idade do mesmo (Levy & Cabeças, 2006; Tchobanoglous *et al.*, 2002).

Tabela 1 – Classificação de uma água lixiviante de um aterro com base na sua composição. (adaptado de Yao, 2013)
com base em (Alvarez-Vazquez *et al.*, 2004 e Chian & DeWalle, 1976)

Tipo de Lixiviado	Recente	Intermédio	Estabilizado
<i>Idade (anos)</i>	<5	5-10	>10
<i>pH</i>	<6,5	6,5-7,5	>7,5
<i>Biodegradabilidade</i>	importante	médio	baixo
<i>Azoto Kjeldahl (g/L)</i>	0,1-0,2	-	-
<i>Azoto Amoniacal (g/L)</i>	<400	-	>400
<i>COT/CQO</i>	<0,3	0,3-0,5	>0,5
<i>Metais Pesados</i>	Baixo a médio	baixo	baixo
<i>CBO5/CQO</i>	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
<i>CQO (mg/L)</i>	>10000	4000-10000	<4000

Existem, no entanto, outros compostos que se tornam usuais na maioria dos lixiviados, nomeadamente o ferro ferroso (Fe^{2+}), o cloreto (Cl^-) ou o sulfato (SO_4^{2-}). Por fim, é importante realçar que os lixiviados que se classifiquem como estabilizados tendem a assumir maiores concentrações de Amónia (Talaj, 2015).

2.2 Tipos de Estações de Tratamento de Águas Lixiviantes

Nas populações antigas de Roma e da Grécia existiam preocupações para com a gestão das águas residuais tendo sido encontrados indícios de tecnologias para que houvesse tratamento e gestão das mesmas (Angelakis *et al.*, 2005; Lofrano & Brown, 2010). Contudo, essas preocupações foram-se dissipando na Europa ao longo dos anos levando a doenças e problemas sanitários graves, culminando em algumas das epidemias que mais dizimaram populações durante os séculos XVIII e XIX, sendo o maior exemplo a cólera, que durante esses séculos apresentou vários surtos por todo o mundo (Lofrano & Brown, 2010; Piret & Boivin, 2021). Paradigma que mudaria no século XIX onde, no seu período final foram redigidas as leis de segurança sanitária que, ainda atualmente, se mantêm em vigor em alguns países (Salgot & Folch, 2018).

A primeira diretiva europeia a regular a gestão das águas superficiais foi aprovada em 1975 no Luxemburgo pelos Estados-membros da, então, CEE (Wiszniewski *et al.*, 2006; Diretiva 75/440/CEE). Seguiu-se, em 1991 e em Bruxelas, a criação da primeira diretiva europeia relativa ao controlo, tratamento e descarga de água residual urbana (Diretiva 91/271/CEE). Desde esses primeiros passos a gestão e tratamento de águas residuais, tanto domésticas como industriais, tem avançado quer a nível legislativo através do estabelecimento de valores limite de emissão, quer a nível técnico e tecnológico com a introdução de novos métodos e tecnologias de remoção de contaminantes e/ou desinfecção (Wiszniewski *et al.*, 2006). Segundo Wiszniewski *et al.*, 2006, a União Europeia reconheceu o problema dos lixiviados de aterro e do tratamento dos mesmos. Por não existir consenso internacional e científico para um sistema ou método que proceda ao adequado e único tratamento de um lixiviado, são diversas, as alternativas possíveis para o seu tratamento (Wiszniewski *et al.*, 2006). Na figura 1, mostram-se algumas das possíveis etapas do tratamento de um lixiviado.

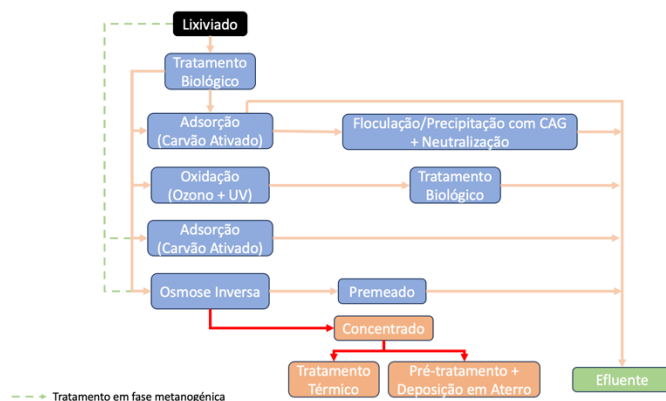


Figura 1 – Tipos de opção de tratamento para lixiviados (adaptado de Stegmann *et al.*, 2005).

Na figura 1, adaptada de Stegmann *et al.*, 2005, mostra-se uma síntese das várias opções possíveis de serem aplicadas para tratar uma água lixiviante. Sistemas como osmose inversa são os mais economicamente exigentes, garantindo, porém, uma melhor qualidade final (Renou *et al.*, 2008). Já os tratamentos biológicos, onde se incluem os sistemas de lagoas ou sistemas de lamas ativadas, são eficazes, mas não garantem o tratamento de algumas substâncias com toxicidade elevada (como por exemplo hidrocarbonetos aromáticos) e variam bastante em termos de eficiência de remoção com a idade do aterro e do lixiviado (Wiszniewski *et al.*, 2006).

Mukherjee *et al.*, 2015, identificaram alguns dos fatores limitantes ao tratamento de lixiviados e compararam-nos com os diferentes processos de tratamento, tanto químico como

biológico, (tabela 2). A idade do lixiviado, ou naquele caso dos resíduos presentes em aterro, foi um dos fatores mais importantes, influenciando fortemente as características do lixiviado e, desta forma, condicionando o tipo de tratamento necessário para alcançar os valores de emissão legislados ou contratados com a entidade responsável pelo saneamento municipal.

Renou *et al.*, 2008, definiram três grandes tipos de tratamento de lixiviados: (i) a transferência de lixiviado, como é o caso da recirculação para o próprio aterro, (ii) o tratamento e descarga em coletor municipal e (iii) a degradação de matéria por via biológica através de processos aeróbios e anaeróbios e/ou a utilização de métodos físico-químicos como a coagulação/floculação, a adsorção, entre outros (Renou *et al.*, 2008).

Na tabela 2 mostram-se as diferentes eficiências de tratamento, tendo em consideração a idade do lixiviado e a capacidade de remoção de diferentes parâmetros.

Tabela 2 – Eficiência de tratamento em função das características do lixiviado. (adaptado de Mukherjee *et al.*, 2015)

Processos		Idade do Lixiviado			Capacidade média de remoção (%)			Sólidos Suspensos	Turbidez	Resíduos
		Jovem	Médio	Antigo	CBO	CQO	Azoto Kjeldahl			
Transferência										
	Tratado com água residual doméstica	Bom	Suficiente	Pobre	Depende da estação de tratamento de água residual doméstica					Excesso de Biomassa
	Reciclado	Bom	Suficiente	Pobre	>90	60-80	-		-	-
	Transferido para lagoas	Bom	Suficiente	Pobre	80	40-95	>80	30-40	30-40	Lama
Físico-químico										
	Coagulação/ Floculação	Pobre	Suficiente	Suficiente	-	40-60	<30	>80	>80	Lama
	Precipitação química	Pobre	Suficiente	Pobre	-	<30	<30	30-40	>80	Lama
	Adsorção	Pobre	Suficiente	Bom	>80	70-90	-	-	50-70	-
	Oxidação	Pobre	Suficiente	Suficiente	-	30-90	-	-	>80	Ozono Residual
	Arejamento	Pobre	Suficiente	Suficiente	-	<30	>80	-	30-40	Mistura de Ar-NH ₃
Biológico										
	Processos Aeróbios	Bom	Suficiente	Pobre	>80	60-90	>80	60-80	-	Excesso de Biomassa
	Processos Anaeróbios	Bom	Suficiente	Pobre	>80	60-80	>80	60-80	-	Excesso de Biomassa
	Bioreator de Membrana	Bom	Suficiente	Suficiente	>80	>85	>80	>99	40-60	Excesso de Biomassa
Filtração por Membranas										
	Ultrafiltração	Pobre/Suficiente	Suficiente		-	50	60-80	>99	>99	Concentrado
	Nanofiltração	Bom	Bom	Bom	80	60-80	60-80	>99	>99	Concentrado
	Osmose Inversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>90	>99	>99	Concentrado

Renou *et al.*, 2008, fizeram uma síntese dos tipos de tratamento, tendo apresentado as vantagens e limitações de cada um. Entre estes estão os sistemas de lagunagem que se apresentam como sendo sistemas de tratamento biológico, de biomassa suspensa, de baixo custo e manutenção, mas com elevado tempo de retenção, ocupando, por isso, uma área considerável. As lagoas podem ser arejadas ou sem arejamento, o que faz com que a biomassa presente em ambos os casos seja diferenciada. As diferentes condições de arejamento são promovidas para remoções específicas, nomeadamente para remover Azoto (N), Fósforo (P) e Ferro (Fe), que são alguns dos macronutrientes que apresentam maiores limitações às condições referidas tendo em conta que pertencem à lista de valores limite de emissão (Renou *et al.*, 2008; Mehmood *et al.*, 2009; Smyth *et al.*, 2018). Consoante a idade do lixiviado as remoções de N, P e Fe, podem ser, pelo menos, na ordem dos 80% (Renou *et al.*, 2008). Os mesmos valores foram reportados por Mukherjee *et al.*, 2015, para os valores de CBO e CQO, essenciais para descargas em meio recetor ou em coletor municipal. Por outro lado, a utilização deste tipo de tratamento costuma requerer um tratamento físico-químico à cabeça ou pós lagunagem. A escolha da posição do tratamento físico-químico é sobretudo limitada pelas características do lixiviado (Renou *et al.*, 2008). Com base no trabalho de Renou *et al.*, 2008, a coagulação/floculação é o tratamento mais fácil de aplicar, sendo bastante utilizado por ser eficaz em lixiviados provenientes de resíduos mais antigos e que se encontram estabilizados, podendo ser utilizado tanto como pré-tratamento a sistemas biológicos, ou sistemas de osmose inversa, quer como tratamento de afinação a montante da descarga final (Renou *et al.*, 2008).

Os coagulantes mais usados em lixiviados são o cloreto de ferro, o sulfato de alumínio, o sulfato de ferro e o cloro-sulfato de ferro, por serem os reagentes com melhor relação eficiência de remoção/custo (Assou *et al.*, 2016).

A figura 2 apresenta um esquema das diferentes abordagens de tratamento de lixiviado com base na natureza do tratamento pretendido.

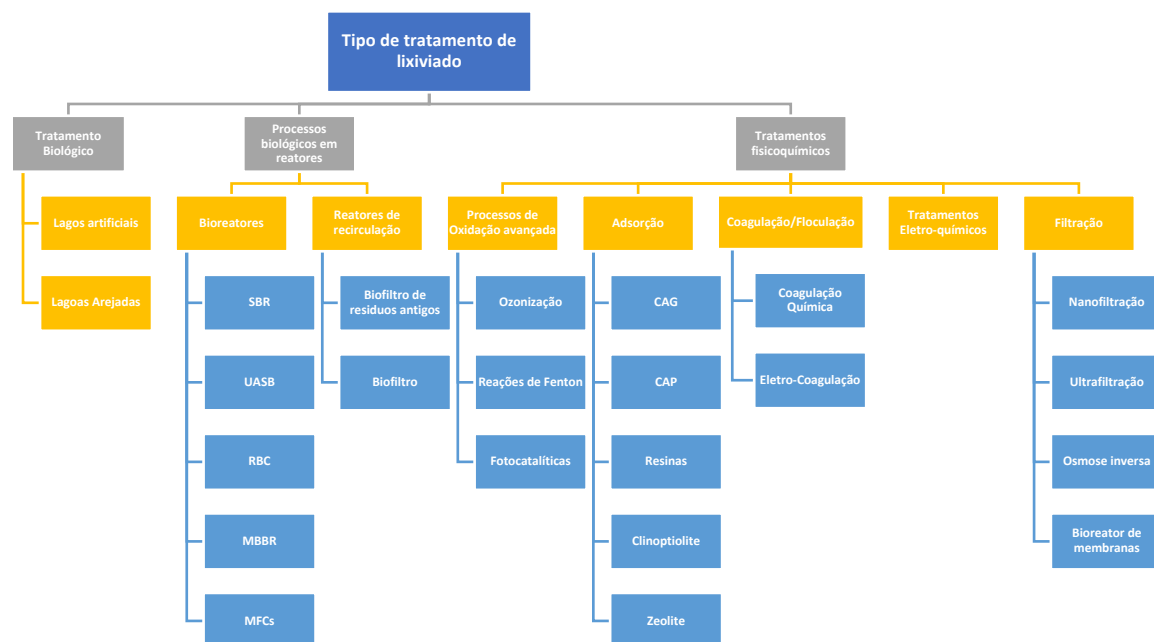


Figura 2 -Tratamento de lixiviados com base em diferentes tipos de abordagem. (adaptado de Mukherjee *et al.* 2015)

2.3 Cianetos

Reconhecidos por serem compostos altamente tóxicos mesmo quando presentes em baixas concentrações, os cianetos são uma das inúmeras substâncias presentes em aterro e nos seus correspondentes lixiviados (Randviir & Banks, 2015; Brás *et al.*, 2017). Ainda que naturalmente presentes na natureza, é através das águas residuais que os íons de cianeto (CN^-) entram no ambiente e são bioacumulados até poderem atingir valores toxicológicos que podem levar à morte de seres vivos (Jaszczak *et al.*, 2017). Denominam-se de cianetos os compostos que contêm grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ na sua estrutura molecular (Jaszczak *et al.*, 2017). O cianeto é, normalmente, utilizado na recuperação de ouro e prata em minas, no processamento e endurecimento de metais, em processos de galvanização, tendo ainda aplicações na área da fotografia e no fabrico de borrachas sintéticas (Kitis *et al.*, 2005). A sua utilização passa também pela indústria cosmética, farmacêutica, vinícola, sendo igualmente utilizado como matéria-prima para pesticidas e anticongelantes (Dzombak, *et al.*, 2005).

O cianeto pode ser encontrado sob diversas formas, cianeto livre, sais inorgânicos simples, complexos metálicos, cianato, tiocianato e nitrilo ($\text{R-C}\equiv\text{N}$) (Rivera *et al.*, 2021). Contudo, só o cianeto livre (HCN e íão cianeto CN^-), os complexos de metalocianeto, o cianato e o tiocianato aparecem na forma aquosa do cianeto (Dzombak, *et al.*, 2005). Sais inorgânicos simples como o cianeto de sódio (NaCN) e o cianeto de potássio (KCN) dissociam-se em água dando origem a um catião e a um anião (Alvillo-Rivera *et al.*, 2021). O cianeto livre é a forma mais tóxica de cianeto e pode ser encontrado sob forma de ácido e de íão cianeto.

O ácido cianídrico (HCN) é considerado um ácido fraco (Dzombak, *et al.*, 2005) volátil em solução aquosa com ponto de ebulição a $25,7^\circ\text{C}$ e apresenta um $\text{pK}_a=9,24$ a 25°C , sendo que este diminui com a subida da temperatura (Dzombak, *et al.*, 2005; Alvillo-Rivera *et al.*, 2021). A forma iónica do cianeto livre é a única capaz de formar complexos estáveis, sendo que

Alvillo-Rivera *et al.*, 2021, afirmam que consoante o valor de pH assim será a distribuição do tipo de cianeto livre existente. Na tabela 3 encontra-se a divisão dos tipos de cianeto livre com base no pH do meio, (adaptado de Alvillo-Rivera *et al.*, 2021).

Tabela 3 - Tipo de cianeto com base no pH do meio. (com base em Alvillo-Rivera *et al.*, 2021)

pH	HCN (%)	CN ⁻ (%)
9,3	50	50
12	1	99
7	99	1

Os complexos metálicos do cianeto formam-se maioritariamente com metais de transição e podem ser divididos consoante a força do ácido que os dissocia (Alvillo-Rivera *et al.*, 2021). Complexos de cianeto fortes degradam a velocidade inferior aos complexos fracos. Complexos fracos dissociam a um pH=4,5 e fortes a um pH=2, sendo que a ordem de força dos complexos metálicos depende do metal com que é feita a ligação, sendo o ferro a ligação mais forte e o zinco a mais fraca com base na seguinte ordem ferro (Fe)>cobre (Cu)>níquel (Ni)>zinco (Zn) (Alvillo-Rivera *et al.*, 2021). Na tabela 4 encontram-se indicadas as constantes de formação dos complexos metálicos formados entre cianeto e ferro.

Já os cianatos e os tiocianato são as formas menos tóxicas do cianeto e muitas vezes tidas em conjunto com nitrato, nitrito e amónia, como subprodutos da degradação de outras formas de cianeto (Alvillo-Rivera *et al.*, 2021). O cianato pode ser encontrado na forma CNO⁻ ou na sua forma protonada HOCN, que a 25 °C tem um pka= 3,45. O tiocianato, SCN⁻, na sua génese é principalmente formado pela reação de cianeto livre com variadas formas de sulfato (Dzombak, *et al.*, 2005).

Tabela 4 - Constantes de formação de complexos metálicos. (adaptado de Alvillo-Rivera *et al.*, 2021)

Reações	Log K (25°C)
$H^+ + CN^- \leftrightarrow HCN$	9,2
$Fe^{2+} + 6CN^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	35,4
$Fe^{3+} + 6CN^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-}$	64

2.4 Presença e Formação de Cianetos em Águas Residuais

O cianeto está presente naturalmente no planeta ainda que seja através da indústria a principal origem e entrada para os ecossistemas sendo, por isso, expectável verificar que os meios aquáticos são os locais onde se registam as maiores concentrações, uma vez que são os recetores finais dos seus efluentes. (Dash *et al.*, 2009; Ma & Dasgupta, 2010). As águas residuais, nomeadamente, efluentes de indústrias provenientes, principalmente da extração mineira ou de *eletroplanting*, são um dos principais contribuidores para este aumento e onde se materializam as maiores concentrações em cianeto (Dzombak, *et al.*, 2005a). Na grande maioria das vezes o cianeto é encontrado na água residual por via de descarga de efluentes provenientes das referidas indústrias e por isso a sua origem é conhecida e documentada (Dzombak, *et al.*, 2005b).

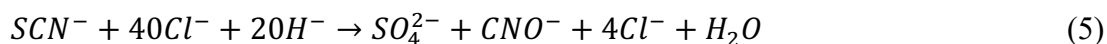
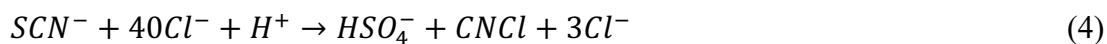
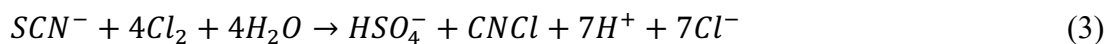
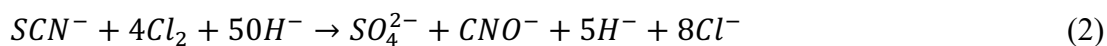
Existem, porém, alguns estudos onde a formação de cianeto em águas residuais foi tida como hipótese (Zheng *et al.*, 2004, Dzombak, *et al.*, 2005a). Nestes foram avaliadas várias

possibilidades para a formação de cianeto na sua forma livre (CN^- e HCN) através de diferentes processos, nomeadamente, através de processos de cloração de águas e de cloraminação do tiocianato, que aparentam ser os principais na formação de cianeto livre em efluentes domésticos, isto é, na formação de cianeto livre através de outros compostos (Zheng, *et al.*, 2004a, 2004b; Weinberg *et al.*, 2002).

Zheng, *et al.*, 2004a., indicaram o processo de nitrosação (*nitrosation*) como um dos principais motivos para formação de cianeto. Neste processo os compostos orgânicos reagem com o nitrito presente, principalmente em processos de tratamento secundários, ou seja, com auxílio de arejamento (Zheng, *et al.*, 2004a). Assim, um tratamento aeróbio com nitrificação pode proporcionar condições para que este processo ocorra. Um exemplo de sistema de tratamento com capacidade de proporcionar condições ideais para tal fenómeno, são os sistemas de lagoas arejadas, que contendo macronutrientes como azoto e fósforo promovem as condições para que o processo de nitrificação ocorra (Mehmood, *et al.*, 2009). Dito isto, a nitrosação, tal como foi descrita por Dzombak, *et al.*, 2005a, Zheng, *et al.*, 2004a, e Zheng, *et al.*, 2004b, pode, de facto ocorrer dentro de sistemas de lagoas.

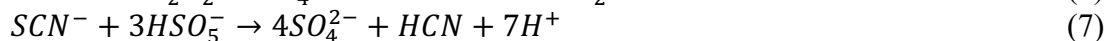
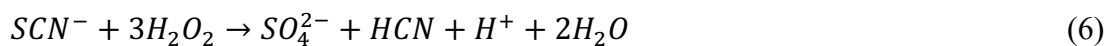
Outro aspeto importante é a presença de ácidos fortes que podem atuar como catalisadores levando ao aumento da nitrosação, dependendo esta reação da temperatura do meio, descrevendo Dzombak, *et al.*, 2005a, que um valor elevado de temperatura leva a um aumento na nitrosação. Neste mesmo estudo, é referido ainda que a dissociação por ácidos fracos é uma fonte de cianeto, uma vez que o nitrito é um dos agentes dessa reação levando, mais uma vez, à formação de cianeto livre (Dzombak, *et al.*, 2005a). Ainda assim, ficou demonstrado por Dzombak, *et al.*, 2005a, que a produção de cianeto não ocorre de forma espontânea por nitrosação. Pode, por isso, dizer-se que só em condições muito especiais este processo ocorrerá, uma vez que, para pH neutro, ou próximo de neutro, a nitrosação não acontece (Dzombak, *et al.*, 2005a).

Da ação do cloro na formação de cianeto, Zheng, *et al.*, 2004b, apontam para a formação do mesmo a partir de reações do tiocianato (SCN^-). O tiocianato é, juntamente com o cianato, a forma de cianeto menos tóxica e por isso é muitas vezes desprezada (Budaev, 2015; Dzombak, *et al.*, 2005a; Mendes, 2009; Zheng, *et al.*, 2004b). Nas metodologias comuns de determinação de cianeto total, o tiocianato não é habitualmente tido em conta, uma vez que se apresenta fora das gamas padrão de comprimento de onda para determinação da presença de cianeto total que, segundo a biografia disponível e a metodologia padrão, é contabilizado para comprimentos de onda entre os 570 nm e os 600 nm (Zheng, *et al.*, 2004a; Zheng, *et al.*, 2004b), sendo o tiocianato usualmente contabilizado por espectrofotometria na sua forma combinada com o ião ferro para comprimentos de onda de 460 nm ((Budaev, *et al.*, 2015). Quando em contacto com o cloro livre o tiocianato degrada-se sob a forma de sulfato e cianeto ou cianato, dependendo do valor de pH e concentração de cloreto, como se mostram nas expressões 2, 3, 4 e 5 (Zheng, *et al.*, 2004b).



Segundo o estudo de Zheng, *et al.*, 2004b, em meio ácido o tiocianato forma cianeto na forma livre aquando da presença de nitrato, uma vez que este tem poder oxidante. Nesse mesmo estudo é ainda referido que o cloro tem interferência direta no SCN^- levando aos produtos de reação presentes nas equações (2), (3), (4) e (5). O que pode resultar num crescimento de sulfatos no meio e também na formação do cianeto (Zheng *et al.*, 2004b). Em ambos os casos descritos pela bibliografia, o ião ferro pode ser considerado um catalisador auxiliando no processo de oxidação do tiocianato (Zheng *et al.*, 2004a; Zheng *et al.*, 2004b).

Durante os anos 60, duas investigações levaram ao estudo das interações entre fontes de peróxido, como o peróxido de hidrogénio e o ácido peroximonosulfúrico, e o tiocianato, degradando-o em sulfato e cianeto livre, tal como demonstram as equações (6) e (7) (Harris and Wilson, 1960; Smith and Wilson, 1966).



Por outro lado, Budaev, *et al.*, 2015, estudaram a degradação do tiocianato em cianeto sob auxílio de um sistema catalítico do tipo $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Durante a sua investigação chegaram à conclusão de um rácio molar ideal de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{SCN}^-] = 5:1$ e consequentemente de $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:0,2$ (Budaev, *et al.*, 2015).

Foi concluído, mais uma vez, que em meio ácido, o processo de degradação do SCN^- em CN^- , ou em HCN , é relativamente rápido, rondando apenas os 80 minutos (Budaev, *et al.*, 2015). Com estas condições, Budaev, *et al.*, 2015, foram capazes de alcançar uma relação de 0,41g CN^- /g SCN^- sendo este o único valor conhecido de relação entre a formação de cianeto e a presença inicial de tiocianato. Neste processo foi utilizado o ião ferro, que funcionou como catalisador sendo por isso, possivelmente, essencial no processo de degradação (Budaev, *et al.*, 2015).

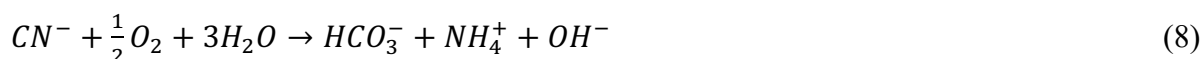
2.5 Tipos de Remoção de Cianetos em Águas Lixiviantes e Respetivos Sistemas de Tratamento

Existem diferentes estudos relacionados com a degradação de cianeto, nas mais variadas formas, em águas residuais, principalmente industriais, devido à proveniência de cianeto na indústria mineira e de extração de ouro. Kang, *et al.*, 2008, estudaram a possibilidade de degradação de cianeto a partir de fito remediação, enquanto Alvillo-Rivera *et al.*, 2021, resumiram o trabalho relacionado com a degradação de cianeto por via biológica. Dos sistemas mais simples a partir do uso de bio reatores, passando pelos processos físico-químicos onde se incluem processos de oxidação avançada como as reações de Fenton estudadas por Budaev, *et al.*, 2015, para a degradação de tiocianato. Existem várias opções para remoção do cianeto. Porém, o tratamento de cianeto é, normalmente, baseado na oxidação através da utilização de oxidantes fortes como o cloro gasoso, o hipoclorito, o ozono, o peróxido, os peroxisulfatos ou o oxigénio na presença de um catalisador (Ahmet Alicilar, 2002; Kitis *et al.*, 2005).

A maior parte destes processos tem como principal objetivo levar o cianeto à sua forma menos tóxica como é o caso da amónia, do cianato ou do nitrato e do carbonato, produtos das reações de oxidação do cianeto (Mendes, 2009). Para se perceber qual a metodologia de tratamento a utilizar, é preciso perceber o tipo de cianeto presente no efluente, uma vez que cianetos com ligações a iões metálicos apresentam diferentes forças de ligação sendo influenciadas pelo valor de pH ao qual ocorre a sua dissociação (Mendes, 2009). Segundo Yngard *et al.*, 2008, a dissociação por ácidos fracos é feita para complexos metálicos que envolvam zinco (Zn), cádmio (Cd), níquel (Ni), e cobre (Cu) e, por outro lado, complexos formados com cobalto (Co), Fe e prata (Ag) são tidos como cianetos metálicos com dissociação por ácidos fortes. Através da dissociação por ácido fraco o cianeto equilibra-se com o HCN num pH próximo de 4 enquanto o mesmo processo através de um ácido forte acontece, teoricamente, a valores de pH que rondam o 0 (Yngard *et al.*, 2008). Contudo, desconhecem-se casos específicos de estudos com remoção de cianeto em águas lixiviantes com origem em aterros de RSU, não sendo, por isso possível, extrapolar de forma direta para esse caso, os trabalhos que foram desenvolvidos para estações de resíduos perigosos, de exploração

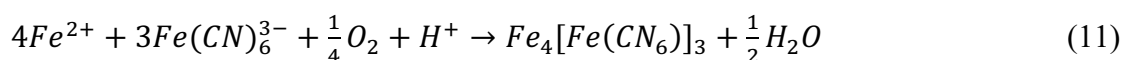
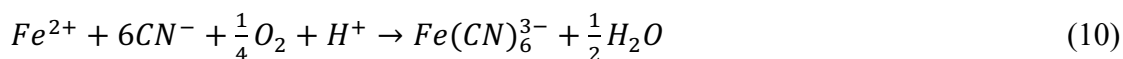
mineira (efluentes industriais) ou para estações de tratamento de água residual doméstica. Tendo em consideração a informação nesses tipos de efluentes foi, no entanto, possível identificar alguns tipos de tratamento utilizados em casos com elevados valores na concentração de cianeto do afluente. Assim, o tratamento de cianeto em água pode ser feito com base em métodos físico-químicos, adsorção ou complexação e/ou oxidação (Mendes, 2009).

Botz, *et al.*, 2016, estudaram alguns dos sistemas de tratamento e processos de oxidação do cianeto nas suas variadas formas, nomeadamente foi possível degradar alguns tipos de cianeto, por dissociação de ácidos fracos, através de meios biológicos, sendo o arejamento essencial para o processo (Botz, *et al.*, 2016). Nas equações 8 e 9 estão representadas as reações que de oxidação do cianeto em água, através de processos com arejamento.



Como é possível observar nas equações 8 e 9, o processo de oxidação por via biológica tem como principal subproduto o nitrato, após a reação completa do amoníaco. De entre os processos de tratamento por via físico-química, a precipitação de ferro cianeto é comum ser utilizada em águas. Neste processo o cianeto dissociado por ácidos fracos, a cianeto total (incorporado por ser produto da soma dos diferentes tipos de cianeto exceto o tiocianato), e o cianeto livre reagem com o ferro ferroso (Fe^{3+}) dando origem a compostos solúveis e insolúveis (Botz, 2001; Botz, *et al.*, 2016).

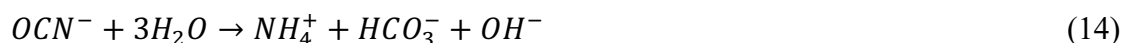
A cadeia de reações representadas nas equações 10 e 11, segundo Botz, 2001, diminuem a concentração de cianeto livre e do cianeto dissociado por ácidos fracos convertendo-os em compostos estáveis de ferrocianeto, enquanto a concentração dos mesmos diminui devido à precipitação. Ainda que interessante, este tipo de tratamento do cianeto não tem grande relevância ou utilização, uma vez que os seus produtos são de difícil colocação em aterro devido à presença de cianeto (Botz, *et al.*, 2016).



Por outro lado, a afinação com carvão ativado, método de tratamento por adsorção, pode ser uma boa opção para tratar efluentes que apresentem baixas concentrações de cianeto, visto que o carvão ativado apresenta uma boa afinidade para muitos dos compostos de metal-cianeto. Contudo, este método é apenas aplicável para concentrações de cianeto compreendidos de 1 a 5 mg/L (Botz, *et al.*, 2016). O cloro, e a sua utilização para oxidação de cianeto (cloração alcalina), é o método oxidativo mais usual no tratamento de afluentes com presença de cianetos (Alicilar, *et al.* 2002; Kitis *et al.*, 2005). A reação entre o cloro e o cianeto ocorre segundo as equações de reação 12 e 13.

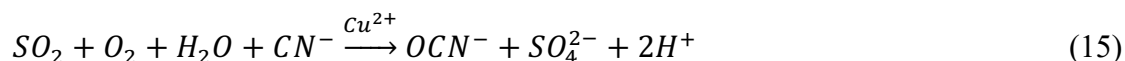


Cianato que, na presença de algum excesso de cloro a pH alcalino, reage da forma descrita pela equação 14.



O tratamento por oxidação do cianeto através de cloração alcalina é usualmente utilizado para concentrações baixas de cianeto livre (Botz, 2001; Botz, *et al.*, 2016) e não existe degradação de ferrocianetos (Mendes, 2009). Durante a oxidação por adição de oxidantes fortes, em meio alcalino, se o pH baixar formar-se-á o sal de cianeto de sódio que precipita não ocorrendo, por isso, a oxidação total do cianeto (Mendes, 2009). Caso esse decaimento de pH ocorra após a formação do cianato, o produto final conterá ácido cianúrico. Em ambos os casos é necessário ter em consideração que a quantidade de matéria orgânica, sendo as gorduras um dos principais fatores que podem influenciar essa reação, dificultará a oxidação do cianeto (Mendes, 2009). Mendes, 2009, afirmou no seu estudo que a gama de pH mais eficiente para a remoção de cianeto livre por cloração ficou compreendida entre 7 e 11, e uma temperatura ótima para a oxidação dos mesmos de 18°C. Segundo este autor, é possível alcançar, nestas condições, uma eficiência de remoção de cianeto de cerca de 96% em apenas 15 minutos (Mendes, 2009). Estes dados foram, porém, obtidos em condições ótimas, em laboratório e com amostras controladas sendo, por isso, difíceis de replicar em operação a uma escala real ou com afluentes mistos e carregados de matéria orgânica (Mendes, 2009). Ainda assim o valor de potencial de oxidação-redução (ORP) alcançado experiencialmente foi de 130,6 mV contrastando com as informações de ORP operacional que apontam para valores superiores a 460 mV, sendo que os compostos orgânicos influenciam negativamente a oxidação de CN⁻ e o valor de ORP (Mendes, 2009). Através do trabalho desenvolvido por Mendes, 2009, foi possível perceber também que quanto maior for a concentração de hipoclorito de sódio maior será a velocidade de oxidação e, por isso, existe diminuição no tempo de reação. Concluindo o autor que este processo apresenta uma cinética de pseudo-primeira ordem com coeficiente de velocidade aproximado de 0,227 min⁻¹ (Mendes, 2009). Por outro lado, Botz, *et al.*, 2016, utilizando cloro gasoso (Cl₂) encontraram valores teóricos de 2,73 g Cl₂/g CN⁻ e concluíram uma utilização prática de 3 a 8 g Cl₂/g CN⁻ para a oxidação do cianeto livre.

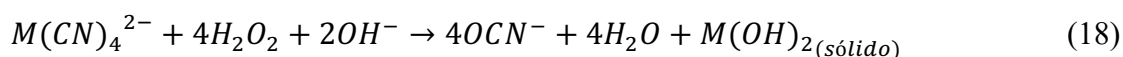
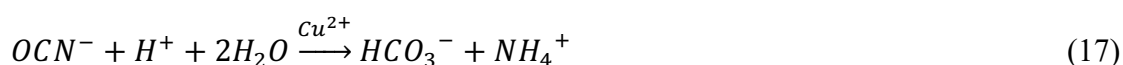
A oxidação por via química com a utilização de dióxido de enxofre e oxigênio, peróxido de hidrogênio, a ozonização ou até mesmo o ácido de Caro (H₂SO₅) são as vias alternativas mais frequentes contrastando com a cloração (Kitis *et al.*, 2005; Aliclar, *et al.* 2002; Botz, 2001; Botz, *et al.*, 2016; Mendes, 2009). Também a utilização de catalisadores, maioritariamente metálicos, como tipos de ferro ou cobalto têm sido testados para o efeito de remoção/oxidação de cianeto livre (Stoyanova *et al.*, 2004; Winkelmann *et al.*, 2008). O dióxido de enxofre (SO₂) foi utilizado em meio alcalino juntamente com ar e normalmente tendo o cobre (Cu²⁺) como catalisador oxidando o cianeto livre em cianato. O catalisador é obtido através de uma solução de sulfato de cobre com concentrações de 10 a 50 mg/L, dependendo da concentração de cianeto (Botz, *et al.*, 2016). Na equação 15, Botz, *et al.*, 2016, definiram um uso teórico de dióxido de enxofre (SO₂) de 2,46 g SO₂ para cada 1 g de CN⁻, mas apresenta um valor prático de utilização, para um pH compreendido de 8 a 10, de 3,5 a 5,0 g SO₂/g CN⁻ desde que seja feita a adição de Cal para neutralização dos ácidos formados. Essa dosagem variou entre 3 e 5 mg/g CN⁻.



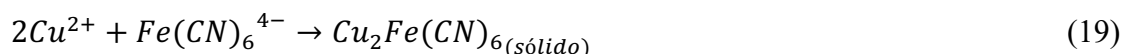
Este tipo de oxidação não remove todas as formas de cianeto, sendo o tiocianato o tipo de cianeto que não é removido. A destruição do cianeto presente em meio aquoso pode também ser feita através da utilização de peróxido de hidrogênio. Kitis *et al.*, 2005, estudou esta solução para o rejeitado industrial de uma mina de ouro, já Botz, *et al.*, 2016, apresentou esta solução com o uso de cobre como catalisador, tal como em maior parte das oxidações e tratamentos apresentados ao longo do tempo para efluentes com presença de cianeto, também este método de oxidação apresenta pouca eficiência para remoção de tiocianato (Kitis *et al.*, 2005). Trata-se da adição de peróxido de hidrogênio para oxidação do cianeto e para precipitação de cianetos metálicos insolúveis que tornam possível a sua separação física da

água (Kitis *et al.*, 2005). Contudo, o problema de colocação dos subprodutos em aterro, ou reaproveitamento dos mesmos, continua a existir.

O processo explica-se com o início da reação do cianeto com o peróxido de hidrogénio dando origem a cianato e água. O cianato passa posteriormente a amónia e a bicarbonato através de hidrólise, sendo esta reação mais rápida para valores de pH mais baixos. Kitis *et al.*, 2005, referem que 10 a 20% do cianato é oxidado em amónia, utilizando cobre como catalisador (Kitis *et al.*, 2005). O Cobre que é utilizado também por Botz, *et al.*, 2016, é adicionado logo no início para aumentar a capacidade de oxidação do cianeto em cianato (Betz, *et al.*, 2016), como que mostram nas equações 16, 17 e 18.



Os cianetos de ferro são os únicos complexos metálicos que não são oxidados pelo peróxido de hidrogénio, mas são removidos através de precipitação como um complexo insolúvel graças à adição de cobre, como demonstra a equação 19 (Kitis *et al.*, 2005).



Kitis *et al.*, 2005, afirmou que para um valor ótimo de precipitação de cianetos metálicos o valor deve ser pH<9,0, enquanto que Botz, M. M., *et al.*, 2016, concluíram que a oxidação do cianeto pela mesma via, peróxido de hidrogénio (H₂O₂), se dá para valores de pH compreendidos entre 9,0 e 9,5, com um valor teórico de 1,31 g H₂O₂/1 g CN⁻, e um valor prático que varia entre os 2,0 g H₂O₂/1 g CN⁻ e os 8,0 g H₂O₂/1 g CN⁻.

Outro dos processos de oxidação do cianeto em meio aquoso passa pela utilização do ácido peroximonosulfúrico, também conhecido como ácido de Caro (H₂SO₅) (Kitis *et al.*, 2005; Botz, *et al.*, 2016). Este reagente é obtido através da adição de 1,5 a 3,0 mol de H₂SO₄ por cada mol de H₂O₂ sendo a reação descrita na equação química 20.



O ácido de Caro tem a particularidade de ser bastante instável e por isso é aconselhada a sua produção *in situ* de forma a que possa ser utilizado imediatamente minimizando, assim, o perigo do seu armazenamento (Betz, 2001; Botz, *et al.*, 2016). A reação entre este reagente e o cianeto, demonstrada na equação 21, promove a oxidação dando origem a sulfato e cianato, que como já se referiu é uma das formas menos tóxica (Betz, *et al.*, 2016).



Segundo o trabalho de Botz, *et al.*, 2016, a utilização teórica deste reagente dá-se na ordem dos 4,39 g H₂SO₅/g CN⁻, contudo, a sua utilização prática deve variar entre as 5,0 e as 15,0 g H₂SO₅/g CN⁻ para valores de pH compreendidos entre 7 e 10 na escala de Sörensen (Betz, *et al.*, 2016).

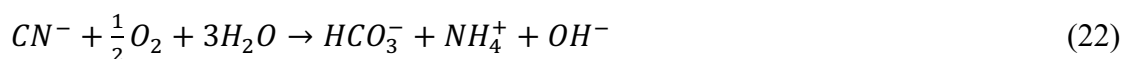
Outros métodos menos convencionais também têm sido alvo de estudo por diferentes autores e podem apresentar uma solução para alguns tipos de lixiviado muito caraterísticos, como é o caso de Ahmet Alicilar, *et al.*, 2002, que estudaram o tratamento de cianeto através

de oxidação usando ar e dois tipos de catalisadores, o pentóxido de vanádio e o polióxido de metileno. Concluíram ainda que a um pH=12, e uma temperatura de cerca de 18°C, existe uma eficiência de remoção em contracorrente através de um fluxo de gás baixo, a rondar os 99% (Alicilar, A., *et al.*, 2002). Ainda assim as condições para que estas reações se materializem e o custo dos reagentes com poder catalisador levam a que esta solução seja um processo muito dispendioso quando comparado com outros (Alicilar, A., *et al.*, 2002).

Em 2004, Stoyanova, *et al.*, consideraram a possibilidade de oxidar o cianeto através de um processo de catálise heterogénea com um sistema de ferro modificado e óxido de cobalto. O sistema mostrou-se vantajoso por apresentar um procedimento em condições amenas e com elevada capacidade de seletividade dos produtos de reação oxidativa, através do uso de sistemas catalíticos e condições de reação, bem como a facilidade de regular o pH para o mesmo tipo de efeito (Stoyanova, *et al.*, 2004). O principal produto do tipo de reação estudada é o cianato, apresentando por isso um nível de toxicidade mais baixo e uma reação de hidrólise deste pode mesmo levar à sua degradação aumentando assim os valores de amónio e carbonato. Caso o cianato oxide durante o processo do sistema Co-Fe-óxido, então o seu produto final é o nitrato. (Stoyanova, *et al.*, 2004) Os melhores resultados obtidos por Stoyanova, *et al.*, 2004, foram para valores de pH iguais ou inferiores a 9,5, tendo o processo uma eficiência de remoção próxima de 98% em 10 minutos.

Para este efeito utilizou 5g/L de catalisador (sistema Co-Fe-óxido), tendo concluído que quanto maior a concentração de catalisador, maior era o apoio à oxidação do cianato, e que pH mais elevados interferem negativamente com a reação (Stoyanova *et al.*, 2004). Já Winkelmann *et al.*, 2008, dedicaram o seu trabalho ao estudo da oxidação fotocatalítica do cianeto num sistema de Fe (VI)-TiO₂-UV-NCO⁻, tendo também como objetivo a redução do ferro (IV), afirmaram que a oxidação fotocatalítica do cianato aumenta na presença do Fe (IV), quando este se encontra na mistura de solução. A oxidação do cianato dá-se tendo como produto final nitrato e carbonato quando as suspensões de dióxido de titânio foram irradiadas, algo que aconteceu também na presença de Fe(IV) (Winkelmann *et al.*, 2008). Já o tratamento biológico torna-se possível pela ação de microrganismos, como fungos e bactérias. Em condições aeróbias e na presença de glucose, os microrganismos utilizam ferrocianeto como fonte de carbono e macronutrientes (Azoto). Isto resulta através de um processo de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, formando-se amoníaco, dióxido de carbono e formiato (Jaszczak *et al.*, 2017).

As melhores condições para a biodegradabilidade máxima dos iões cianeto foram observadas com uma concentração de glucose de 0,0465 g/L e pH = 5. (Barclay *et al.*, 1998; Dursun & Aksu, 2000). Botz, *et al.*, 2016, estudaram alguns dos sistemas de tratamento e processos de oxidação do cianeto nas suas variadas formas. Segundo estes, é possível degradar alguns tipos de cianeto, por dissociação de ácidos fracos, através de meios biológicos, sendo o arejamento essencial para o processo (Botz, *et al.*, 2016). Como é possível observar nas equações 22 e 23, o processo de oxidação por via biológica tem como principal subproduto nitrato, após a reação completa do amoníaco (Botz, *et al.*, 2016).



A água que contém iões de cianeto é frequentemente tratada através da adição de dióxido de enxofre, processos de cloração e processos de arejamento (Botz, 2001; Botz, *et al.*, 2016). O método de maior eficácia tem como principal reagente o ácido hidroperoxissulfúrico (Jaszczak *et al.*, 2017). A degradação de cianeto por adição de composto com cloro só apresenta eficácia para cianetos livres e complexos metálicos fracos (Botz, *et al.*, 2016). Outros métodos, tais como ozonização ou osmose inversa, tem custos muito elevados ou apresentam baixas

eficiências de tratamento (Jaszczak *et al.*, 2017). Ainda que exista já desenvolvido algum trabalho relativo ao tratamento/oxidação do cianeto, a maior parte das vezes a cloração é a solução mais adequada para eliminação dos mesmos. Também são descritos como possíveis os sistemas de osmose inversa que, ainda que bastante eficientes, continuam a ser os tipos de tratamento mais caros e, naturalmente, uma das últimas opções a escolher.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os métodos utilizados para determinação de parâmetros de controlo, bem como os materiais necessários para a realização dos mesmos.

3.1 Condutividade, Temperatura e pH

Para avaliação e análise dos parâmetros de condutividade, temperatura e pH, recorreu-se à utilização dos métodos potenciométrico e condutimétrico através de sondas de bancada. Desta forma foi possível obter valores rapidamente e evitar a alteração de valores consequentes da variação da temperatura do lixiviado.

No caso da condutividade foi utilizada uma sonda WTW inoLab Cond 7110 (fig. 3) onde também se obteve o valor de temperatura de cada amostra recolhida. Os valores obtidos através da leitura do eletrodo foram posteriormente analisados.

Por sua vez, o pH, foi também medido através do método potenciométrico, recorrendo a uma sonda com eletrodo, do modelo WTW inoLab pH/ION 735 (fig. 4). Para maior qualidade de resultados as amostras foram agitadas de forma a manter a homogeneidade das mesmas durante as leituras.

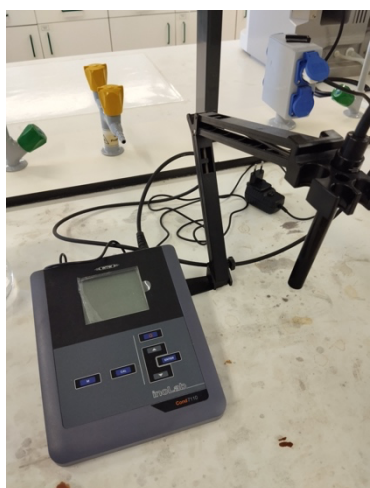


Figura 4 - Sonda WTW inoLab pH/ION 735 presente no laboratório da NOVA SST.

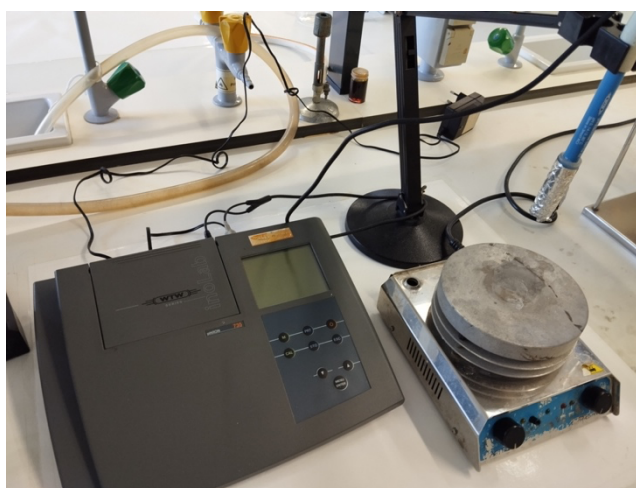


Figura 3-Sonda WTW inoLab Cond 7110 presente no laboratório da NOVA SST.

3.2 Sólidos (Totais, Suspensos Totais e Voláteis)

A análise dos sólidos foi feita com base no método gravimétrico seguindo a norma Portuguesa NP EN 872 2000 e o Standard Methods (APHA, 2023). Resumidamente procedeu-se à filtração de amostra num sistema de vácuo para a obtenção da quantidade de sólidos suspensos totais, em filtros previamente tarados. A quantidade de amostra colocada em cada filtro dependeu do tipo de amostra sendo que para algumas amostras filtrou-se um valor inferior a 50 mL por se considerar que a carga de sólidos suspensos era bastante elevada. Levou-se à estufa (Jeio Tech OF-11E) e ao forno de mufla (Heraeus K 114) para a determinação dos sólidos totais e voláteis respetivamente.

3.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)

A CQO foi analisada através do método do refluxo aberto, com base na norma internacional ISO 6060:1989. Com este teste foi possível medir a quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, tendo uma aplicação prática para gamas de valores compreendidos entre 30 e 700 mg.L⁻¹ e onde o valor de cloreto não seja superior a 1000 mg.L⁻¹. O método é baseado numa ebulição com refluxo, na presença de sulfato de mercúrio (II), onde à amostra é adicionada uma quantidade definida de dicromato de potássio e de um catalisador de prata, em meio ácido provocado pelo ácido sulfúrico. Esta reação ocorre durante um certo período e tem como objetivo reduzir uma parte do dicromato através das matérias oxidáveis presentes no meio. De seguida recorre-se a uma titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de título conhecido sendo o cálculo da CQO feito com base na quantidade de dicromato reduzido.

Para este tipo de metodologia foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido Sulfúrico
- Ácido Sulfúrico-Sulfato de Prata
- Dicromato de Potássio
- Sulfato de ferro (II) e Amónio
- Hidrogenoftalato de potássio
- Ferroína

Para obtenção de resultados nesta monitorização foram realizadas diluições de 1 mL de amostra em balões volumétricos de 10 mL, perfazendo o volume com água destilada, de todas as amostras obtidas, tendo em conta as características do efluente e o histórico conhecido de elevada concentração de CQO.



Figura 6- Preparação de diluições para análise de CQO.



Figura 5- Preparação de diluições para análise de CQO.

Foram realizados sempre dois ensaios em branco por se considerar que os banhos-maria poderiam interferir com a reação de ebulição com refluxo. Após titulação das amostras e registo dos valores de titulante gastos na reação, os mesmos foram utilizados na seguinte fórmula:

(2.1)

$$CQO(mgO_2.L^{-1}) = \frac{8000c(V_1 - V_2)}{V_0}$$

(2.2)

$$c = \frac{2,4}{V}$$

Sendo:

c = concentração, em moles por litro, da solução de sulfato de ferro (II) e amônio;

V₀ = volume, em mililitros, da toma para ensaio antes da diluição (se a mesma ocorrer);

V₁ = volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amônio consumido no ensaio em branco;

V₂ = volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amônio consumido no ensaio com a amostra;

8000 = massa molar, em miligramas por litro, de 1/2 de O₂.

V = volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amônio consumido na titulação.

Posteriormente todos os dados obtidos foram tratados para melhor entendimento das ocorrências na EPTAL.

3.4 Cianetos

Os complexos de cianeto foram decompostos a um pH de 3,8 por irradiação UV (a 312nm). Uma espiral de decomposição de borossilicato foi usada para filtrar comprimentos de onda mais baixos que 290nm, evitando a conversão de tiocianato em cianeto. Os cianetos libertados foram separados por uma destilação *in-line* a 125°C a pH 3,8. Os cianetos destilados reagem com cloramina-T para formar o clorocianeto, que reage com o ácido isonicotínico (ácido piridina-4-carboxílico) e o ácido 1,3-dimetilbarbitúrico para dar origem a uma cor roxa. Esta cor é medida espectralmente a 600nm".

Pôde-se prever que os tiocianatos não são contabilizados no método de análise ao cianeto, sendo o único complexo não englobado na metodologia.

CASO DE ESTUDO

O Caso de Estudo é referente a um aterro sanitário de RSU em Portugal. Neste aterro sanitário, que ocupa uma área de aproximadamente 43 ha, são aceites e depositados resíduos provenientes de construção e demolição, resíduos urbanos e equiparados (incluindo os resíduos recolhidos seletivamente) e também resíduos de jardins e parques (resíduos verdes). Os resíduos depositados neste aterro são provenientes, principalmente, de áreas urbanas (municipais e equiparados). O tratamento é feito através da deposição controlada de resíduos urbanos não perigosos e tem também como objetivo a produção energética inerente à produção de biogás resultante da decomposição dos referidos resíduos. A capacidade máxima de processamento do aterro é de 5 459 484 t de resíduos e entrou em funcionamento em 1997.

4.1 Caraterização da EPTAL

A estação de pré-tratamento das águas lixiviantes encontra-se no espaço destinado à infraestrutura do aterro e possui um sistema lagunar para a concretização da melhoria de qualidade do efluente, com vista à sua descarga num coletor municipal, e consequente tratamento em ETAR urbana. A chegada do afluente, proveniente das células do aterro, da água residual doméstica com origem nas instalações comuns para os funcionários do aterro e da lavagem e manutenção dos espaços e material, é proveniente de 3 poços distintos que é direcionada posteriormente para as lagoas. Importa referir que o Poço do Jardim (PdJ) recebe os lixiviados de duas células mais antigas e que se encontram seladas. A este juntam-se águas residuais domésticas e de lavagem de material. O Poço de Lixiviados 7 (PL7) recebe lixiviado de duas células seladas mais recentes e por último, o Poço de Lixiviados 1 (PL1) contém lixiviados de duas células em exploração e de uma terceira célula do aterro que ainda não se encontra a ser utilizada. Na figura 7 encontra-se um esquema das afluências aos poços e à EPTAL.

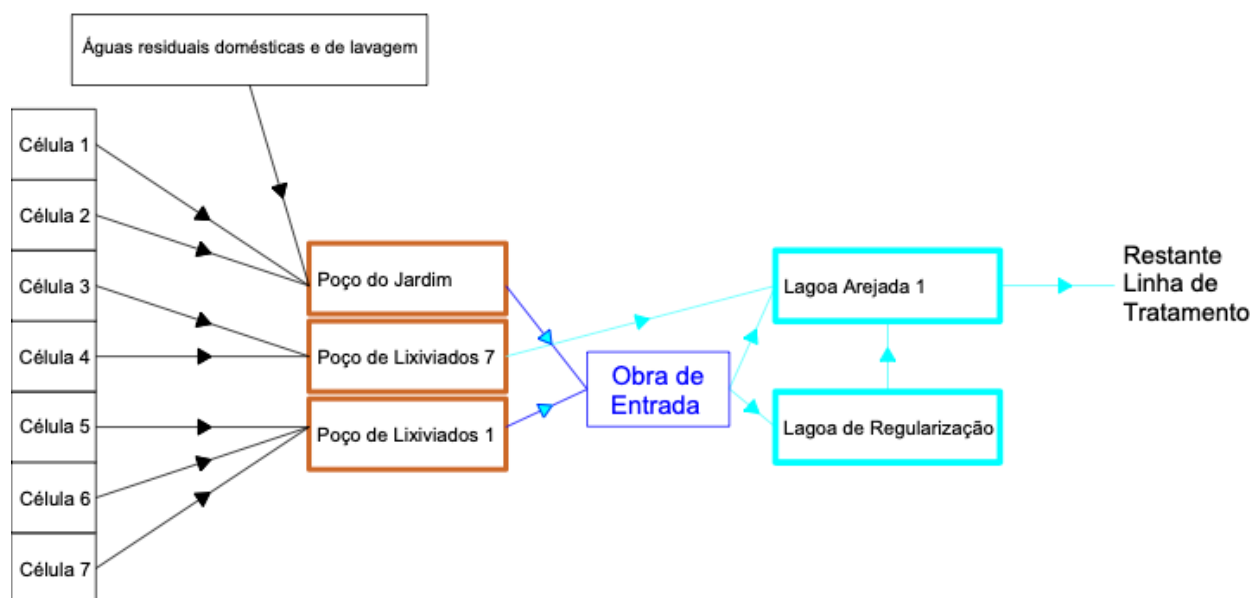


Figura 7 - Diagrama de circuitos do afluente à Estação de tratamento de Lixiviados.

O sistema de lagoas é constituído por uma lagoa de regularização, que se encontra à cabeça da EPTAL e funciona como amortecimento parcial do afluente em situações de pico de caudal, duas lagoas arejadas e uma lagoa de sedimentação. As lagoas arejadas encontram-se a funcionar em série equipadas com arejadores de superfície, distintos e independentes entre si. Segundo a entidade gestora do aterro, a primeira lagoa arejada (LA1) recebe através de bombagem a água da lagoa de regularização e o lixiviado de todos os poços referidos anteriormente. Todos os caudais provenientes de PdJ, PL7 e PL1 são recebidos numa câmara a montante da LA1, que permite desviar o efluente em situação de pico de afluência para a lagoa de regularização, assim como do efluente do PdJ, no caso de *bypass* geral à EPTAL. O circuito hidráulico disponibilizado, indica que o passo seguinte de tratamento será a lagoa arejada 2 (LA2). Entre LA2 e LA1, aparentemente, existe um circuito de recirculação interna através de grupos eletrobomba. A jusante de LA2 existe uma lagoa de sedimentação (LS) que contém um circuito de recirculação de lamas para as lagoas arejadas, à data deste estudo esta lagoa encontra-se desativada. Após a LA2 o efluente sofre um tratamento físico químico de coagulação-floculação seguido de um espessamento de lamas. As lamas são encaminhadas para um sistema de desidratação de lamas por multidiscos rotativos. Tanto as escorrências da desidratação como o sobrenadante do espessamento são direcionados para uma caixa de visita e posteriormente encaminhadas para uma caixa de saída ligada ao coletor municipal. Durante o processo de coagulação floculação é adicionado polieletrólito, havendo, desta adição, a injeção de cloreto de ferro (III) diretamente na tubagem. Parte do caudal pré-tratado, ou seja, o sobrenadante proveniente do tratamento físico-químico, é redirecionado para a LA2, sendo possível perceber aquando das visitas e da campanha de monitorização que também algumas das escorrências eram encaminhadas para a mesma. Na Figura 8 mostra-se o diagrama de circuitos da EPTAL.

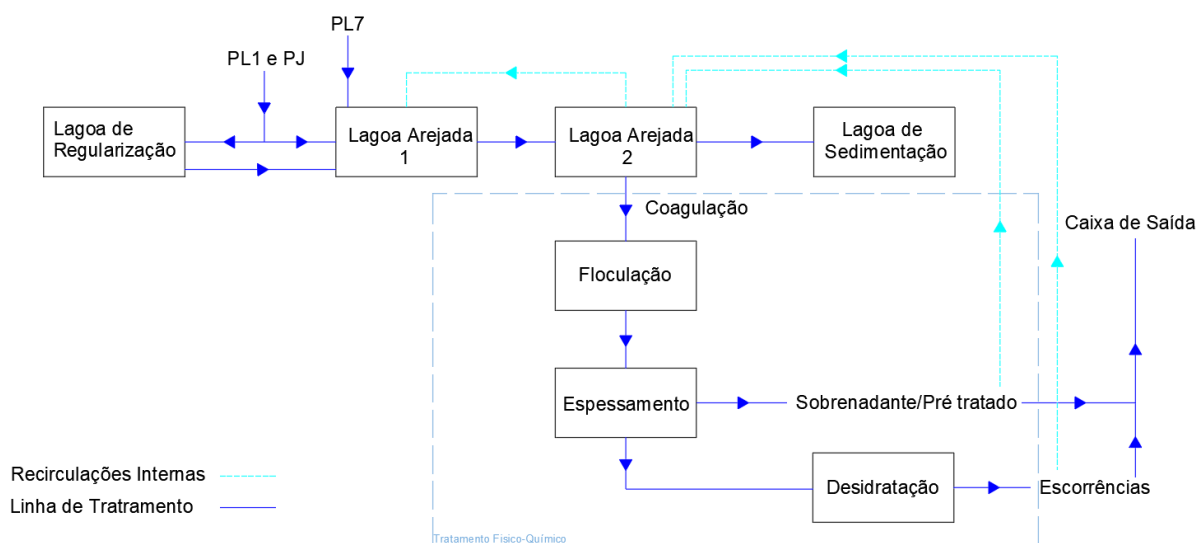


Figura 8 - Diagrama de circuitos do efluente líquido referente à estação de pré-tratamento de lixiviado em estudo.

Na tabela 5 mostram-se os valores limites de emissão do efluente final da ETAL à data da última visita à estação, janeiro de 2023.

Tabela 5 Valores Limite de Emissão acordados entre a entidade gestora do aterro e a entidade que gere as águas municipais.

Parâmetro	Unidade	VLE
pH	Escala Sörensen	6,0 - 9,0
temperatura	°C	30
CBO5	mgO2/l	1 000
CQO	mgO2/l	3 000
SST	mgSST/l	1 000
Azoto Amoniacal*	mgN/l	1 500
Azoto Total*	mgN/l	3 000
Cloretos*	mg/l	6 500
Coliformes Fecais	NMP/100ml	108
Condutividade*	μS/cm	20 000
Fósforo Total	mgP/l	20
Óleos e gorduras	mg/l	100
Sulfatos	mg/l	1 000
Aldeídos	mg/l	1,0
Alumínio Total	mg/l Al	10
Boro	mg/l B	1,0
Cianetos Totais**	mg/l CN	0,5
Cloro Residual Disponível Total	mg/l Cl2	1,0
Cobre Total	mg/l Cu	1,0
Crômio Hexavalente	mg/l Cr(VI)	1,0
Crômio Total	mg/l Cr	2,0
Crômio Trivalente	mg/l Cr(III)	2,0
Detergentes (Laurilsulfatos)	mg/l	50
Estanho Totais	mg/l Sn	2,0
Fenóis	mg/l C6H5OH	1
Ferro Total	mg/l Fe	2,5
Hidrocarbonetos Totais	mg/l	15

Manganês Total	mg/l Mn	2,0
Nitratos*	mg/l NO ₃	5 000
Nitritos	mg/l NO ₂	10
Pesticidas	µg/l	3,0
Prata Total	mg/l Ag	1,5
Selênio Total	mg/l Se	0,1
Sulfuretos	mg/l S	2,0
Vanádio Total	mg/l Va	10
Zinco Total	mg/l Zn	5,0

*VLE acordados posteriormente entres ambas as partes permitem à EPTAL descarregar maior carga do que é previsto no primeiro acordo de descarga na conduta municipal.

** VLE dos Cianetos previsto por lei, através do Decreto-Lei em vigor.

4.2 Plano Experimental

4.2.1 Pontos de Amostragem

Com o objetivo de detetar a formação de cianetos no decorrer do processo de tratamento de lixiviados (faze líquida), tornou-se necessário recolher amostras em cada etapa de tratamento. Assim, foram sugeridos oito pontos de amostragem na ETAL, conforme se indica na figura 9.

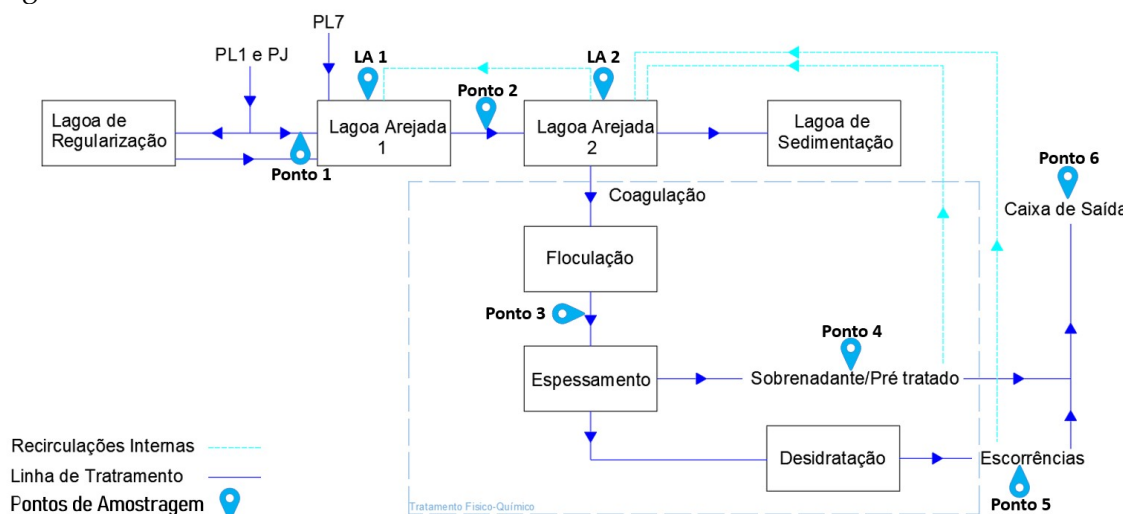


Figura 9- Pontos de amostragem sugeridos para a campanha de monitorização.

4.2.2 Determinações Analíticas

No seguimento do previsto no ponto anterior, a Tabela 6 mostra os parâmetros considerados necessários para proceder à monitorização em cada ponto de amostragem anteriormente definidos. A campanha de monitorização tinha idealmente a duração de dez dias (úteis) com o objetivo de incluir dois tipos de condições, funcionamento normal da EPTAL e funcionamento com doseamento de coagulante

diferenciado (em parte sem doseamento, outra faz com mudança de reagente). Posteriormente foi decidido agir consoante os resultados fossem sendo obtidos. A campanha passou, por isso, a ser regida por hipóteses consoante os resultados obtidos em cada fase. Na tabela 6 mostram-se os parâmetros a analisar em todas as amostras recolhidas.

Tabela 6 - Parâmetros a analisar em todas as amostras.

Determinações analíticas	Pontos de amostragem	Número de amostras por dia por ponto	Número total de amostras
Parâmetros			
Azoto Amoniacal	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Azoto Total	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Cianetos	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Cloretos	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Condutividade	1 e 6	2	60
Carência Química de Oxigénio (CQO)	1, 2, 3, 4, 5 e 6	2	180
Férrico (Fe³⁺)	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Hidrocarbonetos totais	1, 3 e 4	3	90
Nitratos	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Nitritos	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Óleos e gorduras	1, 3 e 4	3	90
Oxigénio dissolvido (superfície, meia altura e fundo)	LA1 e LA2	3	180
pH	1, 4 e 6	2	90

Determinações analíticas	Pontos de amostragem	Número de amostras por dia por ponto	Número total de amostras
Sólidos suspensos totais (SST)	1, 4 e 6	2	90
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	1, 4 e 6	2	90
Sólidos Totais (ST)	1, 4 e 6	2	90
Sulfatos	1, 2, 3, 4, 5 e 6	3	180
Temperatura	1 e 6	2	60
Total			2640

Adicionalmente, foram recolhidas paralelamente, amostras para os parâmetros, pH, Temperatura, Condutividade, Sólidos totais, Sólidos Suspensos Totais, Sólidos voláteis (Totais e Suspensos) e Carência Química de Oxigénio (CQO) aumentado assim para 2860 o total de amostras recolhidas para efeito de análise de parâmetros.

4.2.3 Gestão de Cenários

A campanha de monitorização foi realizada durante dez (10) dias dividida por quatro semanas, como se mostra na figura 10, sendo que, por motivos alheios à FCT NOVA, as últimas duas semanas não foram realizadas a tempo de concluir esta dissertação.

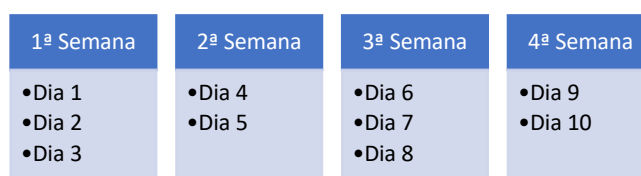


Figura 10 - Esquema representativo da divisão do plano de monitorização ao longo de 4 semanas.

Para melhor perceção do motivo que está a levar à formação de cianetos nas lagoas foi considerado um planeamento de cenários no final de cada semana, provenientes da presença, ou não, de cianeto nas amostras recolhidas ao longo da semana. Consoante os resultados analíticos semanais referentes ao cianeto, as condições da EPTAL deveriam ser alteradas para melhor perceber as relações de causa e efeito respeitantes à formação de cianetos. Na tabela 7 mostra-se o planeamento e as condições a serem testadas na ETAL.

Tabela 7 - Gestão de cenários propostos com base em hipóteses de presença de cianeto.

Semana	Condição de funcionamento da EPTAR
1ª Semana (17 a 19 de jan., 2023)	Funcionamento normal (Dados de Cianetos a dia 20 de janeiro)
2ª Semana (24 e 25 de jan., 2023)	Cenário 1: Se não forem detetados cianetos na semana 1. Deve-se desligar tudo a partir de dia 21 de janeiro e só deve ser retomado o sistema de tratamento (arejamento e tratamento físico-químico) no dia 23 à tarde. Cenário 2: Caso sejam detetados cianetos na semana 1. A EPTAR irá funcionar sem o tratamento físico-químico, funcionará apenas com arejamento.
3ª Semana (31 de jan. a 2 de fev., 2023)	(Dados de cianetos a serem fornecidos a 26 ou 27 de janeiro) Cenário 1.1: Se forem detetados cianetos na semana 2. A EPTAR irá funcionar sem o tratamento físico-químico. Cenário 1.2: Se não forem detetados cianetos. A EPTAR funcionará sem o arejamento das lagoas, mantendo o tratamento físico-químico. Cenário 2.1: Se forem detetados cianetos na semana 2. Serão alteradas as condições de arejamento das lagoas, uma lagoa anóxica e uma arejada. Cenário 2.2: Se não forem detetados cianetos. Paragem do tratamento biológico e físico-químico entre 3 a 6 de fevereiro. Dia 6 de fevereiro, o funcionamento da EPTAR será retomado à tarde, substituído o coagulante aplicado de cloreto férrico para sulfato de alumínio. Na semana entre 30 de janeiro a 3 de fevereiro, não será realizada a monitorização, para aquisição e instalação de sulfato de alumínio. A monitorização retoma entre dia 7 a 9 de fevereiro.
4ª Semana	Cenário 1.1.1: Se não forem detetados cianetos. Paragem do tratamento biológico e físico-químico entre 10 e 13 de fevereiro. Dia 13 de fevereiro, o funcionamento da EPTAR será retomado à tarde, substituído o coagulante aplicado de cloreto férrico para sulfato de alumínio. A monitorização será realizada entre 14 e 15 de fevereiro. Cenário 1.1.2: Se forem detetados cianetos. Alteração das condições de arejamento das lagoas, uma lagoa anóxica e uma arejada. Cenário 1.2.1: Se não forem detetados cianetos. A EPTAR mantém o funcionamento normal em contínuo. Cenário 1.2.2: Se forem detetados cianetos na semana anterior. Paragem do tratamento biológico e físico-químico entre 10 e 13 de fevereiro. Dia 13 de fevereiro, o funcionamento da EPTAR será retomado à tarde, substituído o coagulante aplicado de cloreto férrico para sulfato de alumínio. A monitorização será realizada entre 14 e 15 de fevereiro.

Contudo, como já foi referido anteriormente, não foi possível realizar toda a monitorização dentro do tempo útil desta dissertação, pelo que a 3ª e 4ª semanas não foram realizadas.

4.2.4 Recolha de Amostras

Em cada ponto referido na tabela 6 e representado na figura 9 foram recolhidas amostras pontuais (cinco litros de amostra para o laboratório contratado e um litro para a NOVA FCT)

em vasilhame devidamente descontaminado e conservado. Foi recolhida, porém uma amostra composta no ponto 1 através de um amostrador automático que recolheu amostras pontuais de hora a hora durante 24 horas, para cada dia de monitorização, para se ter uma noção mais fidedigna na afluência ao sistema de tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Situação de Referência

Para uma melhor compreensão do sistema de tratamento e das suas afluentes, foram analisados os dados disponíveis do ano de 2016 ao ano de 2022, tendo sido dada uma especial atenção aos parâmetros constantes no contrato de descarga.

Verificou-se uma variabilidade considerável nos períodos de amostragem entre parâmetros, o que seria de esperar, contudo, nalguns casos esse facto dificultou uma interpretação objetiva dos resultados. Relativamente aos cianetos, sendo o principal objetivo a sua avaliação ao longo da EPTAL, foi dada uma especial atenção em relação às suas concentrações, como se mostra na tabela 8.

Tabela 8 Quadro comparativo do Afluente, Efluente e respetivo cumprimento do VLE para valores de Cianetos totais, em mg/l CN, disponibilizados pela entidade gestora.

Data	Afluente (Obra de entrada)	Efluente (Caixa de saída)	Validação
Novembro, 2016	< 0,015	0,0275	Cumpre
Fevereiro, 2017	0,03	< 0,01	Cumpre
Maio, 2017	0,06	0,053	Cumpre
Agosto, 2017	0,04	0,0306	Cumpre
Novembro, 2017	0,069	< 0,010	Cumpre
Fevereiro, 2018	< 0,01	0,039	Cumpre
Maio, 2018	0,031	0,027	Cumpre
Agosto, 2018	0,08	0,0702	Cumpre
Novembro, 2018	0,013	0,012	Cumpre
Fevereiro, 2019	0,052	0,049	Cumpre
Maio, 2019	0,045	0,56	Efluente não cumpre
Agosto, 2019	0,11	0,79	Efluente não cumpre
Novembro, 2019	0,088	0,095	Cumpre
Fevereiro, 2020	0,008	0,051	Cumpre
Maio, 2020	0,063	0,75	Efluente não cumpre
Agosto, 2020	0,48	0,77	Efluente não cumpre
Novembro, 2020	5	4,0	Não cumpre
Fevereiro, 2021	15	15	Não cumpre
Maio, 2021	12	10	Não cumpre
Agosto, 2021	0,14	7,6	Efluente não cumpre
Novembro, 2021	8,5	0,086	Afluente não cumpre
Fevereiro, 2022	0,09	0,59	Efluente não cumpre
Maio, 2022	0,061	3,3	Efluente não cumpre

5.2 Comparação de Histórico de Parâmetros Chave

Uma vez que o aparecimento de cianeto poderia estar a ser influenciado pela presença de outros compostos, incluindo os reagentes usados no sistema de tratamento, efetuou-se uma comparação dos valores referentes ao efluente final monitorizados pela empresa gestora de resíduos desde o ano 2015.

Nas figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 estão representadas as comparações entre os valores de concentração de cianeto e as concentrações de outros parâmetros (azoto total, nitratos, condutividade e cloretos), assim como a comparação com dados meteorológicos referentes à temperatura e à precipitação.

Para o intervalo de tempo designado em 4.1 o histórico de análise de parâmetros diferia entre os mesmos. Alguns dos parâmetros têm por isso menos valores, ou em dias diferentes, pelo que, se torna extremamente difícil estabelecer uma correlação direta entre parâmetros e sendo apenas possível uma avaliação mais superficial.

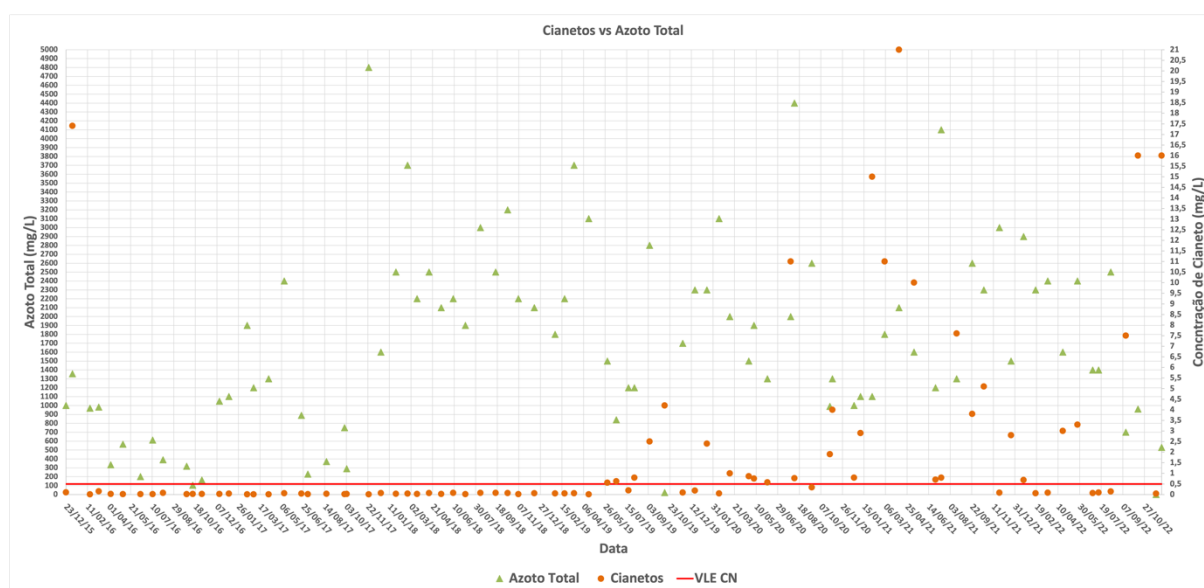


Figura 11 - Gráfico de comparação entre os valores de concentração de cianeto e de azoto total.

Aquando da análise da figura 11 foi possível perceber que os maiores valores de cianeto iniciaram-se no mês de maio do ano de 2019, existindo apenas uma determinação que apresentou valores superiores às 0,5mg/L _CN que são legalmente referidos como VLE. Contudo, quando comparado com o valor de Azoto Total, não foi possível estabelecer uma relação entre os dois parâmetros tendo o valor de R^2 calculado sido de 0,001.

Na Figura 12, mostra-se a relação entre os valores de concentração de Nitrato no efluente e os valores de concentração de Cianeto. Constatou-se igualmente que não existe uma correlação clara entre ambos os parâmetros uma vez que apresentaram um valor de R^2 de 0,04.

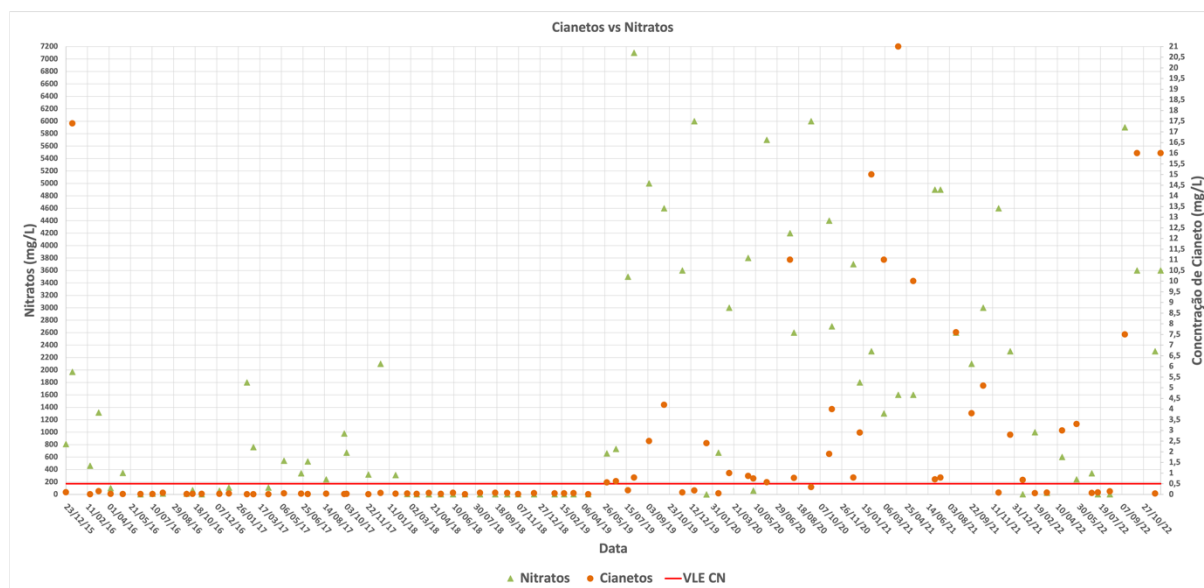


Figura 12 - Gráfico de comparação entre os valores de concentração de cianeto e de nitrato.

Relativamente aos valores de condutividade a correlação foi semelhante ao observado na figura referente aos nitratos, isto é, não foi possível afirmar que houvesse uma correlação evidente entre os valores de concentração de cianeto e os valores da condutividade. Maior condutividade pode indiciar maior concentração de metais ou de sais sendo para este motivo importante considerar os valores da mesma uma vez que o reagente utilizado para coagulação foi o Cloreto de Ferro (El Moujabber *et al.*, 2006). Na figura 13 mostra-se a correlação entre os valores de condutividade e a concentração de cianeto, onde o valor de R^2 foi igual a 0,06.

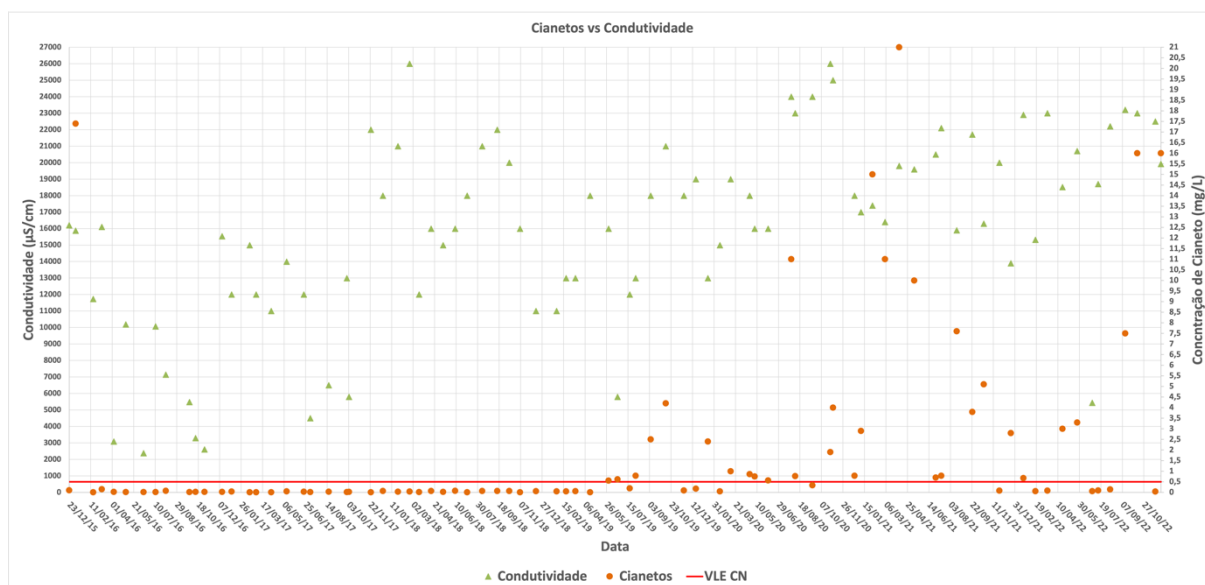


Figura 13 - Gráfico de comparação da concentração de cianeto e condutividade.

Analizou-se também a concentração de cloretos uma vez que, tal como referido anteriormente, é adicionado cloreto férrico como reagente no processo físico-químico de coagulação/floculação. Esta análise pode ter interesse uma vez que, é feito um retorno das escorrências e clarificado da fase de tratamento físico-química para a lagoa arejada 2. Contudo, analisando os dados da figura 14, a correlação entre os valores da concentração de cianeto e a concentração de cloretos foi baixa, apresentando um valor de R^2 de 0,07.

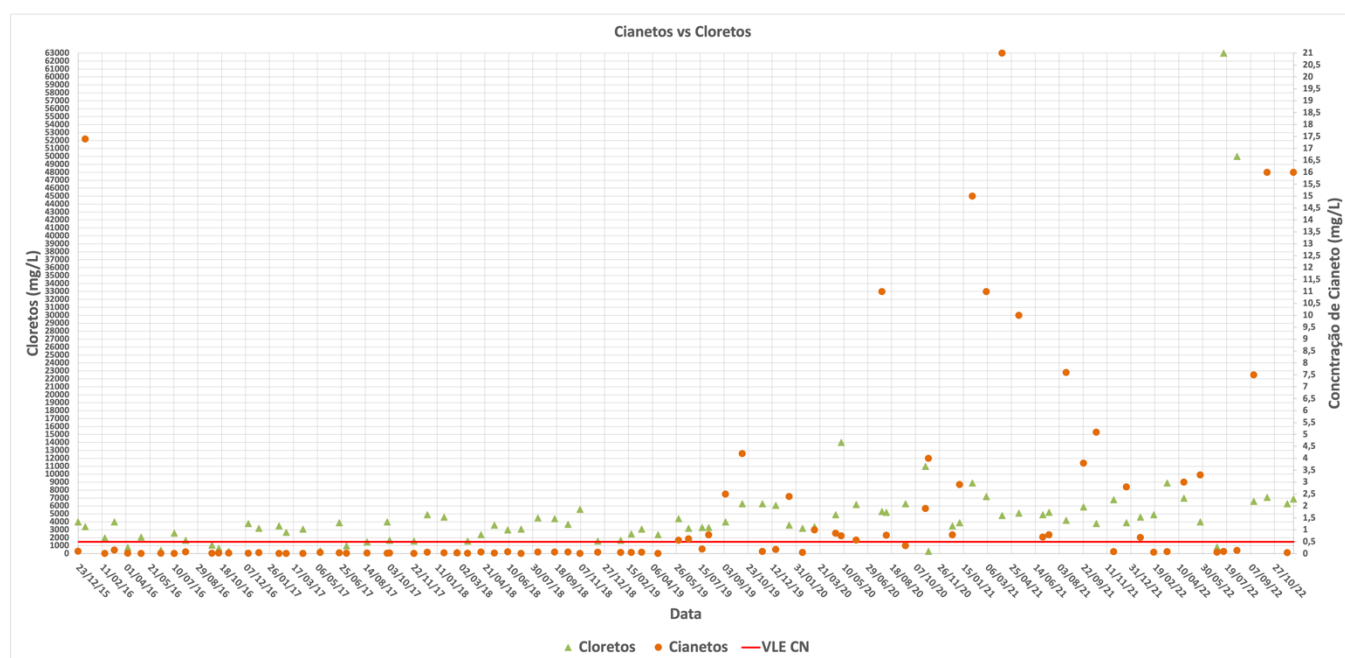


Figura 14 - Gráfico de comparação da concentração de cianeto e cloretos.

Tal como referido no capítulo 1.1, a qualidade de uma água lixiviante está fortemente relacionada com os aspetos meteorológicos. Por esse motivo, foram avaliadas as condições de temperatura e precipitação. Assim, e de forma a que se tornasse perceptível a possível influência destes parâmetros na concentração de cianeto no efluente final, foram avaliados os dados provenientes da plataforma digital do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH), escolhendo-se a estação meteorológica mais próxima do local em questão.

Ao interpretar o gráfico da figura 15, referente à precipitação diária, não parece existir uma tendência para a presença de cianeto no efluente final para quantidades de precipitação diferenciadas, ou seja, o fenómeno de precipitação, tanto no dia como nos anteriores (importante devido ao tempo de retenção nas lagoas), não dá indícios de influenciar o aparecimento de cianeto nas lagoas, uma vez que existem valores de concentração alta de cianeto tanto em tempo húmido como em tempo seco. Tal avaliação pode ser também utilizada para os dados de cianeto no efluente e para a temperatura média diária. Como é possível observar na figura 16. Constata-se não parecer existir uma relação entre temperaturas diferenciadas e valores de cianeto. Assim, a temperatura parece não ter influência direta na concentração de cianeto no efluente descarregado em coletor municipal e, possivelmente com o aparecimento destes compostos nas lagoas arejadas da EPTAL.

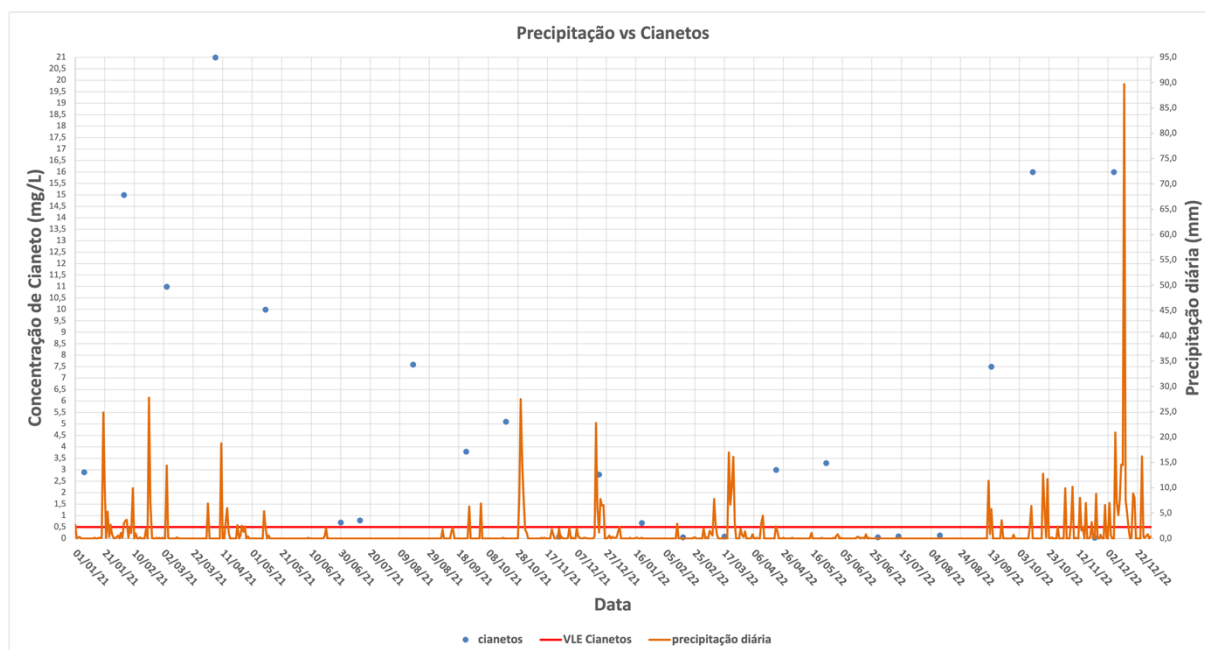


Figura 15 - Gráfico de comparação da concentração de cianetos e a precipitação diária referente à estação meteorológica.

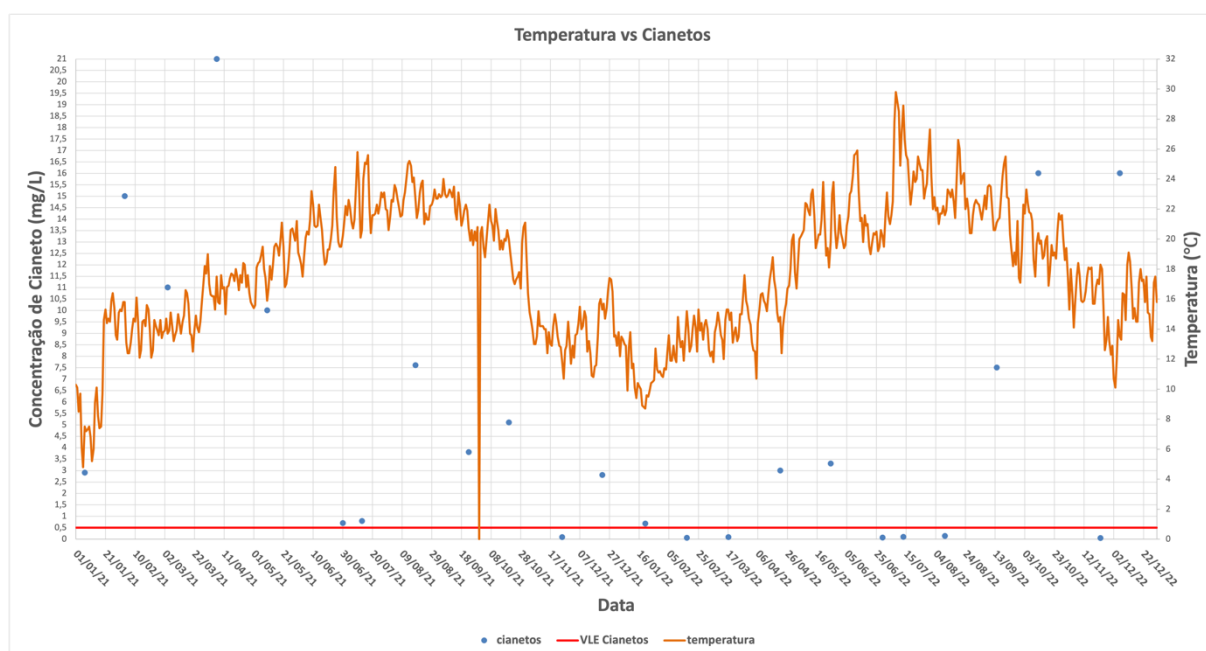


Figura 16 - Gráfico comparativo dos valores de concentração de cianeto e a temperatura referente à estação meteorológica.

Até à data de apresentação do plano de monitorização da EPTAL não tinha sido analisado o parâmetro Fe^{3+} , relacionado com a adição de cloreto férrico, e que pode influenciar negativamente a qualidade da água das lagoas. A presença deste elemento, como referido poderá promover a formação ou aparecimento de cianeto.

5.3 Campanha de Monitorização

Durante duas semanas foram realizadas as análises aos parâmetros escolhidos para controlo dos níveis de cianeto, dividindo-a em duas partes. Os três primeiros dias foram realizados com a estação de tratamento em funcionamento normal, tendo os resultados das análises aos níveis de cianeto sido superiores ao VLE. Com base nesse resultado foi testada a hipótese de não se efetuar tratamento físico-químico no fim do sistema de lagoas, ou seja, foi pedido que não fosse doseado o coagulante (cloreto férrico). Também para este caso os resultados das análises foram superiores a 0,5 mg/l CN⁻.

Os dados relativos aos parâmetros CQO, condutividade, pH, SST, SSV, ST e temperatura mostram-se na tabela 9. Foi possível observar que os valores de sólidos totais estão acima do VLE (1 000 mgSST/L) durante toda a campanha, tal como a CQO nas três lagoas da EPTAL.

Tabela 9 - Resultados das análises químicas efetuadas pela FCT com base nos diferentes órgãos da EPTAL em estudo.

Órgão da estação de tratamento de lixiviados	Dia	CQO	Condutividade	pH	Sólidos suspensos totais (SST)	Sólidos suspensos voláteis (SSV)	Sólidos Totais (ST)	Temperatura
LAGOA DE REGULARIZAÇÃO	17/01/23	5858,33	19225,00	8,26	145,50	80,50	12355,50	17,25
	18/01/23	7764,32	20500,00	8,14	308,00	204,00	13970,00	17,65
	19/01/23	5648,30	14365,00	8,23	290,00	175,50	8871,50	16,30
	24/01/23	7109,57	15129,25	8,20	262,00	165,50	9003,22	14,53
	25/01/23	9319,74	21225,00	8,11	215,50	160,00	12987,00	14,85
LAGOA AREJADA 1	17/01/23	5818,33	17950,00	8,27				18,40
	18/01/23	7756,07	17980,00	8,22				18,10
	19/01/23	7489,56	19850,00	8,38				15,80
	24/01/23	6294,74	20700,00	8,50				14,80
	25/01/23	7940,07	20300,00	8,37				15,10
LAGOA AREJADA 2	17/01/23	6423,33	17460,00	8,16				18,40
	18/01/23	5689,56	17280,00	8,10				18,30
	19/01/23	6172,82	18080,00	8,20				15,20
	24/01/23	6229,90	19590,00	8,23	1715,00	645,00		14,40
	25/01/23	8072,49	19440,00	8,22	1455,00	495,00		15,10
SOBRENADANTE	17/01/23	1701,67	22800,00	7,25	109,00	56,25	12829,50	15,63
	18/01/23	2124,03	22200,00	7,41	71,25	38,25	12669,00	16,18
	19/01/23	2340,29	22600,00	7,43	196,00	80,75	12599,00	16,25
	24/01/23	4012,32	19340,00	8,32	360,71	184,29	8003,13	14,40
	25/01/23	7904,90	19120,00	8,34	516,25	277,50	10158,50	14,48
MISTURA SOBRENADANTE, DESIDRATAÇÃO E EF FINAL	17/01/23	1826,67	20800,00	7,61				18,40
	18/01/23	3532,04	20800,00	7,50				18,10
	19/01/23	2223,79	21500,00	7,74				13,60
	24/01/23							0,00
	25/01/23							0,00
EFLUENTE FINAL	17/01/23	1733,33	15825,00	7,36	212,00	99,50	10778,50	16,73
	18/01/23	2340,29	15800,00	7,45	66,00	41,75	12266,50	17,08
	19/01/23	2265,29	15975,00	7,50	251,50	140,25	11637,00	17,28
	24/01/23	4144,74	14442,50	10,23	1403,33	730,00	8003,30	15,65
	25/01/23	7547,49	14507,50	8,34	436,25	265,00	10275,50	15,15

Por outro lado, os valores de pH apresentaram-se estáveis durante todo o processo de tratamento, com exceção do efluente final e do sobrenadante do espessamento. Nestes pontos de recolha registaram-se valores mais baixos devido, possivelmente, à adição de cloreto de ferro e de floculante. Contudo, importa referir que os valores da segunda semana de campanha foram considerados pouco representativos das condições a serem testadas, essencialmente, porque: (i) os tempos de retenção são muito elevados e o tempo necessário para se materializarem as condições a serem testadas pode não ter sido suficiente; (ii) a alteração significativa dos níveis das lagoas, o que poderá indiciar que a operação da estação pode não ter sido a adequada e que muito provavelmente foram descarregados caudais superiores aos previstos e que alteraram, provavelmente, o tempo de retenção em ambas as lagoas arejadas; (iii), as condições de arejamento não foram contínuas o que poderá indiciar a alteração dos regimes de mistura e arejamento.

Os valores de condutividade na segunda semana, que se apresentam acima do VLE (20 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), são muito possivelmente resultado da má operação que pode ter influenciado negativamente os resultados.

Na tabela 10, mostram-se os valores para os parâmetros em estudo cuja análise laboratorial foi realizada paralelamente na FCT NOVA. Os valores representam uma média ponderada simples entre os valores de cada resultado obtido. Na semana 2 não foram recolhidas amostras no ponto 5 por se querer testar a hipótese de trabalhar sem o tratamento físico-químico. É possível observar que, com base nos VLE apresentados na tabela 5 deste documento, alguns dos parâmetros analisados e apresentados na tabela 10 estão claramente em incumprimento, nomeadamente, a CQO, os Sólidos Totais e a condutividade. Para estes parâmetros registaram-se, em praticamente todos os pontos de amostragem, valores acima do VLE, sendo a condutividade a mais relevante para este estudo. Valores elevados de condutividade fazem crer que a quantidade de sais proveniente do cloreto de ferro, que entra nas lagoas através de uma recirculação de escorrências, se encontra com valores elevados dentro das mesmas. Sobre estes valores é também importante referir que, anormalmente, o ponto 6 se registaram valores de pH extremamente elevados (10,23), não tendo sido possível averiguar a sua razão.

Na tabela 11 é possível observar os dados que foram considerados relevantes para o estudo da formação de cianeto nas lagoas arejadas, com base na pesquisa bibliográfica efetuada.

Tabela 10 - Valores médios da análise de alguns parâmetros replicados por ambos os laboratórios (FCT e laboratório subcontratado).

			Semana 1					
			Dia 1					
Parâmetro	Unidades	VLD	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
CQO	mg O ₂ /l	3000	5858,33	5818,33	6423,33	1701,67	1826,67	1733,33
Temperatura	°C	30	17,25	18,40	18,40	15,63	18,40	16,73
Sólidos suspensos totais (SST)	mg SST/l	1000	145,50			109,00		212,00
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/l	1000	80,50			56,25		99,50
Sólidos Totais (ST)	mg/l	1000	12355,50			12829,50		10778,50
Condutividade	µS/cm	20000	19225,00	17950,00	17460,00	22800,00	20800,00	15825,00
pH	Escala Sörensen	6,0-9,0	8,26	8,27	8,16	7,25	7,61	7,36
			Dia 2					
Parâmetro	Unidades	VLD	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
CQO	mg O ₂ /l	3000	7764,32	7756,07	5689,56	2124,03	3532,04	2340,29
Temperatura	°C	30	17,65	18,10	18,30	16,18	18,10	17,08
Sólidos suspensos totais (SST)	mg SST/l	1000	308,00			71,25		66,00
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/l	1000	204,00			38,25		41,75
Sólidos Totais (ST)	mg/l	1000	13970,00			12669,00		12266,50
Condutividade	µS/cm	20000	20500,00	17980,00	17280,00	22200,00	20800,00	15800,00
pH	Escala Sörensen	6,0-9,0	8,14	8,22	8,10	7,41	7,50	7,45
			Dia 3					
Parâmetro	Unidades	VLD	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
CQO	mg O ₂ /l	3000	5648,30	7489,56	6172,82	2340,29	2223,79	2265,29
Temperatura	°C	30	16,30	15,80	15,20	16,25	13,60	17,28
Sólidos suspensos totais (SST)	mg SST/l	1000	290,00			196,00		251,50
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/l	1000	175,50			80,75		140,25
Sólidos Totais (ST)	mg/l	1000	8871,50			12599,00		11637,00

(Continua)

Valores médios da análise de alguns parâmetros replicados por ambos os laboratórios (FCT e laboratório subcontratado). (Continuação)

Condutividade	μS/cm	20000	14365,00	19850,00	18080,00	22600,00	21500,00	15975,00
pH	Escala Sörensen	6,0-9,0	8,23	8,38	8,20	7,43	7,74	7,50
			Semana 2					
			Dia 1					
Parâmetro	Unidades	VLD	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
CQO	mg O ₂ /l	3000	7109,57	6294,74	6229,90	4012,32	Não foi recolhida Amostra por não haver escorrências.	4144,74
Temperatura	°C	30	14,53	14,80	14,40	14,40		15,65
Sólidos suspensos totais (SST)	mg SST/l	1000	262,00		1715,00	360,71		1403,33
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/l	1000	165,50		645,00	184,29		730,00
Sólidos Totais (ST)	mg/l	1000	9003,22			8003,13		8003,30
Condutividade	μS/cm	20000	15129,25	20700,00	19590,00	19340,00		14442,50
pH	Escala Sörensen	6,0-9,0	8,20	8,50	8,23	8,32		10,23
			Dia 2					
Parâmetro	Unidades	VLD	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
CQO	mg O ₂ /l	3000	9319,74	7940,07	8072,49	7904,90	Não foi recolhida Amostra por não haver escorrências.	7547,49
Temperatura	°C	30	14,85	15,10	15,10	14,48		15,15
Sólidos suspensos totais (SST)	mg SST/l	1000	215,50		1455,00	516,25		436,25
Sólidos suspensos voláteis (SSV)	mg/l	1000	160,00		495,00	277,50		265,00
Sólidos Totais (ST)	mg/l	1000	12987,00			10158,50		10275,50
Condutividade	μS/cm	20000	21225,00	20300,00	19440,00	19120,00		14507,50
pH	Escala Sörensen	6,0-9,0	8,11	8,37	8,22	8,34		8,34

Tabela 11 - Dados das análises aos parâmetros considerados importantes para a produção de cianeto nas lagoas arejadas.

	Dia	Azoto Amoniacal	Azoto Total	CQO	Cianetos Totais	Cloretos	Férrico (Fe ³⁺)	Nitratos	Nitritos	Sulfatos	Condutividade	Temperatura
LAGOA DE REGULARIZAÇÃO/ OBRA DE ENTRADA	17/01/23	2766,67	3900,00	5858,33	0,08	3266,67	5,53	0,99	0,29	33,00	19225,00	17,25
	18/01/23	3033,33	3933,33	7764,32	0,09	3300,00	4,99	0,99	0,29	22,00	20500,00	17,65
	19/01/23	2166,67	2400,00	5648,30	0,06	2066,67	4,99	0,99	0,29	27,00	14365,00	16,30
	24/01/23	2433,33	2966,67	7109,57	0,09	3500,00	4,99	18,67	0,29	33,00	15129,25	14,53
	25/01/23	3000,00	2933,33	9319,74	0,13	3500,00	4,99	0,99	0,29	26,00	21225,00	14,85
LAGOA AREJADA 1	17/01/23	1333,33	2500,00	5818,33	0,32	2733,33	12,70	55,00	1133,33	81,00	17950,00	18,40
	18/01/23	1366,67	2333,33	7756,07	0,42	2666,67	15,03	34,33	1300,00	86,00	17980,00	18,10
	19/01/23	1533,33	2800,00	7489,56	0,43	2966,67	7,49	0,99	1266,67	74,00	19850,00	15,80
	24/01/23	1733,33	2633,33	6294,74	3,10	3000,00	11,93	0,99	1500,00	70,00	20700,00	14,80
	25/01/23	1500,00	2066,67	7940,07	3,30	3200,00	11,63	0,99	1500,00	72,00	20300,00	15,10
LAGOA AREJADA 2	17/01/23	1100,00	2733,33	6423,33	0,58	2666,67	9,67	1266,67	346,67	84,00	17460,00	18,40
	18/01/23	1033,33	2300,00	5689,56	0,92	2633,33	11,91	1100,00	370,00	78,00	17280,00	18,30
	19/01/23	1233,33	2466,67	6172,82	0,98	2700,00	8,16	0,99	1666,67	80,00	18080,00	15,20
	24/01/23	1333,33	2533,33	6229,90	4,97	3000,00	11,57	1333,33	430,00	57,00	19590,00	14,40
	25/01/23	1166,67	2066,67	8072,49	4,87	2900,00	11,37	0,99	2300,00	60,00	19440,00	15,10
SOBRENADANTE	17/01/23	1100,00	2166,67	1701,67	1,20	6000,00	4,99	2600,00	2,53	120,00	22800,00	15,63
	18/01/23	1080,00	2133,33	2124,03	1,00	5400,00	4,99	740,00	343,33	96,00	22200,00	16,18
	19/01/23	1200,00	2400,00	2340,29	1,10	5533,33	4,99	1400,00	22,67	87,00	22600,00	16,25
	24/01/23	1300,00	2300,00	4012,32	4,13	2700,00	11,77	2100,00	30,00	60,00	19340,00	14,40
	25/01/23	1266,67	1866,67	7904,90	3,93	2900,00	12,15	0,99	1800,00	74,00	19120,00	14,48

(Continua)

Dados das análises aos parâmetros considerados importantes para a produção de cianeto nas lagoas arejadas. (Continuação)

MISTURA SOBRENADANTE, DESIDRATAÇÃO E EF FINAL	17/01/23	1030,00	1766,67	1826,67	0,97	5200,00	4,99	1900,00	3,83	150,00	20800,00	18,40
	18/01/23	913,33	1766,67	3532,04	1,60	4766,67	8,19	916,67	1100,00	150,00	20800,00	18,10
	19/01/23	1066,67	2000,00	2223,79	1,10	5233,33	4,99	1100,00	173,33	130,00	21500,00	13,60
	24/01/23											
	25/01/23											
EFLUENTE FINAL	17/01/23	1100,00	2066,67	1733,33	1,13	5366,67	5,55	2166,67	1,53	520,00	15825,00	16,73
	18/01/23	956,67	1966,67	2340,29	0,95	5300,00	4,99	536,67	333,33	68,00	15800,00	17,08
	19/01/23	1100,00	2066,67	2265,29	1,07	5100,00	4,99	1300,00	29,33	98,00	15975,00	17,28
	24/01/23	1266,67	2300,00	4144,74	4,17	3300,00	13,80	373,33	1133,33	86,00	14442,50	15,65
	25/01/23	1300,00	1733,33	7547,49	3,77	3000,00	12,70	0,99	1666,67	57,00	14507,50	15,15
VLE		1 500	3 000	3 000	0,50	6 500	*	5 000	5 000	1 000	20 000	30

Os valores assinalados a vermelho representam valores superiores ao VLE definidos para a EPTAL em estudo. Os VLE, ou Valores limite de descarga (VLD), foram os contratualizados com a entidade gestora da ETAR municipal, sendo estes calculados com base num caudal de saída da EPTAL não superior a 5% do caudal médio que aflui à ETAR. A verde mostram-se os VLE atualizados contratualmente por ambas as partes que permitem à EPTAL que os parâmetros assinalados (Condutividade, Cloretos, Azoto Total, Azoto Amoniacal e Nitratos) estejam presentes no efluente numa concentração mais elevada.

Como é possível observar, os valores referentes à concentração de cianeto total estão sempre acima do VLE desde a LA2 até à caixa de saída da EPTAL. O mesmo tipo de acontecimento só surgiu na LA1 mas para a segunda semana de campanha, isto é, na semana em que não deveria ter sido utilizado o tratamento físico-químico. Verificou-se ainda assim os valores encontram-se próximos dos 0,50 mg/l que coincidem com o VLE/VLD para os cianetos totais.

Quando comparados com os valores dos pontos de amostragem referentes ao início da estação, podemos observar um crescimento muito significativo da concentração de cianeto, uma vez que no PL, identificado na tabela como lagoa de regularização/obra de entrada, os valores de cianeto estão abaixo de 0,1 mg/l. A partir das lagoas arejadas os valores de concentração de cianeto encontram-se, como já referido, acima do VLE. Também os valores de ferro férrico acompanharam esta tendência sendo significativamente inferiores no PL e no efluente final, contudo, nas lagoas arejadas, verificaram-se concentrações que foram mais do dobro dos valores do inicial e final do processo de tratamento. Constatou-se ainda que na referida semana, onde se testou a ausência de um tratamento físico-químico, ou seja, adição de cloreto férrico e de floculante, as concentrações de ferro aumentaram substancialmente no efluente final. Este registo pode estar relacionado, possivelmente, com o aumento do caudal descarregado e com a diminuição do tempo de retenção dentro das lagoas que, provavelmente, levou à ressuspensão e dissolução do ferro que ali se encontrava depositado.

Por outro lado, os valores de azoto total e amoniacal e condutividade mantiveram-se sempre dentro do esperado com concentrações superiores à cabeça da estação e uma diminuição durante o processo de tratamento. Os nitratos, nitritos e sulfatos demonstram ter uma tendência semelhante à do cianeto. Os Nitritos estão mais presentes na LA1 e os nitratos, com uma concentração superior na LA2 e até no final do processo de tratamento. Esta presença é mais notória no sobrenadante do espessamento e no efluente final, mas as concentrações, quer de nitrato, quer de nitrito, não excederam o VLE.

No caso dos sulfatos, parâmetro que tem pouco histórico de controlo por parte da entidade gestora de resíduos, só as amostras recolhidas no início da ETPAL contêm concentrações mais baixas, tendo o seu valor mais alto de concentração no efluente final e na recirculação à LA2. Importa referir, no entanto, que estes valores nunca excederam o VLE estabelecido.

Foi testada uma análise estatística aos resultados apresentados, contudo, face à escassez dos mesmos, a análise não teve significado. Este facto constitui uma limitação do trabalho, contudo considerou-se que as análises não invalidavam a sua apresentação e análise mais casuística. Assim, com base nos resultados, aparentemente, é possível verificar uma relação entre a concentração crescente de cianeto e as concentrações de nitrato, nitrito, sulfato e ferro férrico. Contudo, como já referido seriam necessários mais resultados e o estudo das condições previstas para assegurar essa correlação entre estes valores. Através da análise dos dados obtidos foi possível perceber que o ferro, principal agente na formação de cianeto segundo a bibliografia existente (Budaev, *et al.*, 2015; Zheng *et al.*, 2004a; Zheng *et al.*, 2004b), está mais presente no meio quando se verifica a concentração mais elevada de cianeto. A concentração de nitrato também é maior nesses casos, o que corrobora com maior parte das hipóteses apresentadas pelos diferentes autores para a formação de cianeto, sendo a nitosação o processo mais provável na sua formação (Dzombak, *et al.*, 2005a; Zheng *et al.*, 2004a; Zheng *et al.*, 2004b). Já o sulfato é um parâmetro que pode estar a aumentar pela presença de tiocianato no afluente (Zheng *et al.*, 2004a; Zheng *et al.*, 2004b). Uma vez que as análises ao parâmetro cianeto total não incorporam o tiocianato, este pode estar a presente no meio, mas pode não ter sido contabilizado como cianeto no início da EPTAL. Como referido no estado

da arte, a presença de ferro pode levar à reação que leva à separação do mesmo em cianeto livre e sulfato (Budaev, *et al.*, 2015; Hárris and Wilson, 1960; Smith and Wilson, 1966; Zheng *et al.*, 2004a; Zheng *et al.*, 2004b).

CONCLUSÕES

Os Cianetos estão frequentemente associados a efluentes industriais sendo substâncias com toxicidade elevada mesmo quando presentes em baixas concentrações. Deste modo é necessário recorrer ao tratamento deste tipo de efluente e assegurar que a presença de cianeto no meio recetor não é sentida, pois o contacto de seres vivos com esta substância pode levar a problemas graves ou até à morte dos mesmos. Contudo, a sua origem na água costuma ser conhecida e não é usual que num lixiviado proveniente de resíduos urbanos a presença de cianeto ocorra sem explicação que não seja a presença de resíduos com esta substância no aterro adjacente à estação de tratamento.

Este estudo teve como principal objetivo perceber o aparecimento de cianeto nas lagoas de uma estação de tratamento de lixiviados que apresentava valores irregulares de descarga deste parâmetro.

Para a prossecução deste objetivo foi estabelecida uma campanha de monitorização com diferentes cenários onde se testou, por exemplo, a ausência do tratamento físico-químico, isto é, a não adição de cloreto de ferro. A principal razão para este cenário foi a relação entre a presença de ferro férrico e a formação de cianeto através de um processo designado de nitrosação. Este composto surge nas lagoas por recirculação à LA2 após o tratamento final do efluente com cloreto de ferro. Assim, este circuito coloca Ferro no sistema de lagoas, que pode estar a funcionar como catalisador de variados processos de formação de cianeto. Por exemplo através da presença de tiocianato no efluente inicial, como reportado por Budaev, *et al.*, 2015, Zheng, *et al.*, 2004a e Zheng, *et al.*, 2004b. Tal como referido nos capítulos introdutórios a nitrosação pode ser o processo de formação de cianeto mais preponderante neste tipo de meio (Dzombak, *et al.*, 2005a; Zheng, *et al.*, 2004a; Zheng, *et al.*, 2004b). A presença de arejamento, de compostos orgânicos e a elevada concentração de nitrito aponta para que este processo possa estar a ocorrer, mesmo tendo Dzombak, *et al.*, 2005a referido que só deveria acontecer em condições muito específicas. Para além do referido, é pertinente pensar-se na degradação do tiocianato como fator limitante para a formação de cianeto neste meio. Tendo em conta que é o único tipo de cianeto não medido nas metodologias habituais de determinação da concentração de cianeto total, pode estar presente no lixiviado do aterro e permanecer no mesmo até chegar recirculação à LA2 e, em conjunto com o oxigénio do meio, levar à criação de cianeto livre e de sulfato, o que explicaria a subida da concentração deste parâmetro nesses mesmos locais, tal como foi também reportado por Zheng, *et al.*, 2004b. Ainda que sejam estas as possibilidades mais prováveis, não é possível dizer com certeza que sejam estes os processos a ocorrer para a formação do cianeto na estação. Aponta-se, por isso, para a necessidade de prosseguir o estudo no local testando diferentes situações de controlo da operação. Desta forma poderá ser possível aferir sobre as causas possíveis para a formação de cianeto. Caso se comprovem ambas, ou uma das hipóteses apresentadas, o melhor método a adotar seria a troca de reagente, possivelmente por sulfato de alumínio, com o intuito de retirar o ferro e os sais de cloro do meio e assim inibir os processos de nitrosação e de degradação do tiocianato. Budaev, *et al.*, 2015, Dzombak, *et al.*, 2005a, Zheng, *et al.*, 2004a e Zheng, *et al.*, 2004b, apontaram

para que seja a presença de ambos os compostos (ferro férrico e cloro), juntamente com o arejamento, os principais motivos para formação de cianeto na forma livre.

Caso não seja possível a inibição de formação de cianeto na estação deste aterro, existe a possibilidade de pensar num sistema de tratamento para oxidação de cianeto livre, isto é, removê-lo. Como referido no capítulo de revisão do estado da arte, estão disponíveis vários tipos de tratamento de remoção/oxidação do cianeto. Destaca-se a ozonização e a osmose inversa, segundo Jaszczak *et al.*, 2017, que embora apresentem um custo elevado apresentam eficiências de remoção adequadas. Segundo os mesmos autores, e embora ainda a uma escala laboratorial, a adição de ácido hidroperoxissulfúrico é o método com maior eficácia.

Seria também interessante poder estudar ou averiguar a possibilidade de aplicação de métodos não convencionais para tratamento de um meio desta natureza, nomeadamente a reutilização de lamas alumínicas provenientes das estações de tratamento de água que poderiam ser utilizadas como coagulante (Babatunde & Zhao, 2007) ou a utilização de coagulante proveniente de sementes de moringa oleífera (Hounsinnou *et al.*, 2023).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). Alicilar, A., Kömürcü, M., & Gürü, M. (2002). The removal of cyanides from water by catalytic air oxidation in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 41(6), 525–529. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00172-6)
- (2). Alvarez-Vazquez, H., Jefferson, B., & Judd, S. J. (2004). Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(10), 1043–1049. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.1072>
- (3). Alvillo-Rivera, A., Garrido-Hoyos, S., Buitrón, G., Thangarasu-Sarasvathi, P., & Rosano-Ortega, G. (2021). Biological treatment for the degradation of cyanide: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1418–1433. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.03.030>
- (4). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Lipps WC, Braun-Howland EB, Baxter TE, eds. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 24th ed. Washington DC: APHA Press; 2023.
- (5). Angelakis, A. N., Koutsoyiannis, D., & Tchobanoglous, G. (2005). Urban wastewater and stormwater technologies in ancient Greece. *Water Research*, 39(1), 210–220. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2004.08.033>
- (6). APA. (2022). *Dados sobre Resíduos Urbanos*. Agência Portuguesa do Ambiente. <https://apambiente.pt/residuos/dados-sobre-residuos-urbanos> (consultado em: setembro de 2023).
- (7). APA. (2022). *Relatório Anual Resíduos Urbanos*. Agência Portuguesa do Ambiente. https://apambiente.pt/sites/default/files/_Residuos/Producao_Gest%C3%A3o_Residuos/Dados%20RU/RARU_2021.pdf (consultado em: setembro de 2023).
- (8). Assou, M., El Fels, L., El Asli, A., Fakidi, H., Souabi, S., & Hafidi, M. (2016). Landfill leachate treatment by a coagulation–flocculation process: effect of the introduction order of the reagents. *Desalination and Water Treatment*, 57(46), 21817–21826. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1127779>
- (9). Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(2), 129–164. <https://doi.org/10.1080/10643380600776239>
- (10). Barclay, M., Hart, A., Knowles, C. J., Meeussen, J. C. L., & Tett, V. A. (1998). Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 22(4), 223–231. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(97\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(97)00171-3)
- (11). Botz, M., Mudder, T., & Akcil, A. (2016). *Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes* (pp. 1–28).
- (12). Botz, M.M., (2001) “Overview of Cyanide Treatment Methods”, Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK, pp. 28-30, May 2001
- (13). Brás, I., Ferreira, B. S., & Silva, M. E. (2017). Avaliação do efeito da recirculação de lixiviados num aterro sanitário. *Millenium*, 2, 107–117. <https://doi.org/10.29352/mill0202e.09>
- (14). Budaev, S. L., Batoeva, A. A., & Tsybikova, B. A. (2014). Effect of Fenton-like reactions on the degradation of thiocyanate in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 1907–1911. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.08.010>
- (15). Budaev, S. L., Batoeva, A. A., & Tsybikova, B. A. (2015). Degradation of thiocyanate in aqueous solution by persulfate activated ferric ion. *Minerals Engineering*, 81, 88–95. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2015.07.010>

- (16). Caroline Baettker, E., Kozak, C., Knapik, H. G., & Aisse, M. M. (2020). Applicability of conventional and non-conventional parameters for municipal landfill leachate characterization. *Chemosphere*, 251, 126414. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126414>
- (17). Chian, E. S. K., & DeWalle, F. B. (1976). Sanitary Landfill Leachates and Their Treatment. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 102(2), 411–431. <https://doi.org/10.1061/JEEGAV.0000476>
- (18). Comissão Europeia. (1975). Diretiva (CEE) 75/440 do Conselho das Comunidades Europeias e do Conselho de 16 de junho de 1975, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:31975L0440>
- (19). Comissão Europeia. (1991). Diretiva (CEE) 91/271 do Conselho das Comunidades Europeias e do Conselho de 21 de maio de 1991, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.1991.135.01.0040.01.POR&toc=OJ%3AL%3A1991%3A135%3ATOC
- (20). Costa, T. J. S. (2015). Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos em Portugal. [Dissertação apresentada no Instituto Superior Técnico de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil].
- (21). Dash, R. R., Balomajumder, C., & Kumar, A. (2009). Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 146(3), 408–413. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.06.021>
- (22). Dash, R. R., Gaur, A., & Balomajumder, C. (2009). Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.06.051>
- (23). Decreto Lei nº 102-D/2020 de 10 de dezembro do Ministério do Ambiente e Ação Climática. Diário da República nº 239/2020, 1º Suplemento, Série I de 2020-12-10, páginas 2 – 269. Acedido a 15 de Abril. 2023. Disponível em <https://dre.pt/dre/detalhe/diario-republica/239-2020-150908010>
- (24). Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto do Ministério do Ambiente Diário da República nº 176/1998, Série I-A de 1998-08-01, páginas 3676 - 3722. Acedido a 15 de Abril. 2023. Disponível em <https://data.dre.pt/eli/dec-lei/236/1998/08/01/p/dre/pt/html>
- (25). Douglas Gould, W., King, M., Mohapatra, B. R., Cameron, R. A., Kapoor, A., & Koren, D. W. (2012). A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents. *Minerals Engineering*, 34, 38–47. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2012.04.009>
- (26). Dursun, A., & Aksu, Z. (2000). Biodegradation of ferrous (II) cyanide complex ions by immobilized *Pseudomonas fluorescens* in a packed-bed column reactor. *Process Biochemistry*, 35, 615–622. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00110-7)
- (27). Dzombak, D. A., Zheng, A., Kavanaugh, M. C., Anderson, T. L., Deeb, R. A., & Wong-Chong, G. M. (2005b). Management of Cyanide in Municipal Wastewaters. In *Cyanide in Water and Soil* (pp. 513-528). CRC Press.
- (28). Dzombak, D.A. et al., D. A., Rajat S. Ghosh, & George M. Wong-Chong. (2005a). Physical and Chemical Forms of Cyanide. *Cyanide in Water and Soil*, 27–36. <https://doi.org/10.1201/9781420032079-6>
- (29). El Moujabber, M., Bou Samra, B., Darwish, T., & Atallah, T. (2006). Comparison of different indicators for groundwater contamination by seawater intrusion on the Lebanese coast. *Water Resources Management*, 20(2), 161–180. <https://doi.org/10.1007/S11269-006-7376-4>
- (30). Gajski, G., Orešćanin, V. and Garaj-Vrhovac, V. 2012. Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78: 253-259.
- (31). Ghosh, S., & Hasan, S. (2010). Sanitary landfill. *Encyclopedia of Life Support Systems*, 6.65.2.5.

- (32). *Guidance for the Treatment of Landfill Leachate*. (2014). Environment Agency, consultado a 1 de junho de 2023 em: www.environment-agency.gov.uk
- (33). Hounsinnou, P. S., Assogba, F. M., & Hounsinnou, M. (2023). New method of producing a more efficient coagulant for the treatment of water from seeds of moringa oleifera Specifications table. *MethodsX*, 11, 102485. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102485>
- (34). Jaszczak, E., Polkowska, Ż., Narkowicz, S., & Namieśnik, J. (2017). Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(19), 15929–15948. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9081-7>
- (35). Kang, D. H., Tsao, D., Wang-Cahill, F., Rock, S., Schwab, A. P., & Banks, M. K. (2008). Assessment of Landfill Leachate Volume and Concentrations of Cyanide and Fluoride during Phytoremediation. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/10889860701866297*, 12(1), 32–45. <https://doi.org/10.1080/10889860701866297>
- (36). Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E., & Yigit, N. O. (2005). Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering*, 18(3), 353–362. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2004.06.003>
- (37). Levy, J.Q. & Cabeças, A.J. (2006). *Resíduos Sólidos Urbanos – Princípios e Processos*. Lisboa: AEPISA.
- (38). Lofrano, G., & Brown, J. (2010). Wastewater management through the ages: A history of mankind. *Science of The Total Environment*, 408(22), 5254–5264. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2010.07.062>
- (39). Lou, Z.Y., Zhao, Y.C., Yuan, T., Song, Y., Chen, H.L. & Zhu, N.W. (2009). Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. *Science of The Total Environment*, 407: 3385-3391.
- (40). Luque-Almagro, V. M., Huertas, M. J., Martínez-Luque, M., Moreno-Vivián, C., Roldán, M. D., García-Gil, L. J., Castillo, F., & Blasco, R. (2005). Bacterial degradation of cyanide and its metal complexes under alkaline conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(2), 940–947. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.2.940-947.2005/FORMAT/EPUB>
- (41). Ma, J., & Dasgupta, P. K. (2010). Recent developments in cyanide detection: A review. *Analytica Chimica Acta*, 673(2), 117–125. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.05.042>
- (42). Mehmood, M. K., Adetutu, E., Nedwell, D. B., & Ball, A. S. (2009). In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons. *Bioresource Technology*, 100(10), 2741–2744. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2008.11.031>
- (43). Mendes, V. R. M. (2009). Tratamento de efluentes industriais por processos físico-químicos. [Dissertação apresentada na Universidade de Aveiro para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química].
- (44). Mukherjee, S., Mukhopadhyay, S., Hashim, M. A., & sen Gupta, B. (2015). Contemporary Environmental Issues of Landfill Leachate: Assessment and Remedies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(5), 472–590. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876524>
- (45). Norma Internacional ISO N° 6060 (1989), Qualité de l'Eau - Détermination de la Demande Chimique en Oxygène, International Organization for Standardization, 5 pp.
- (46). Oakley, S. M., & Jimenez, R. (2012). Sustainable sanitary landfills for neglected small cities in developing countries: The semi-mechanized trench method from Villanueva, Honduras. *Waste Management*, 32(12), 2535–2551. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.07.030>
- (47). Parlamento Europeu. (2023). *Gestão de resíduos na EU: factos e números*. <https://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/society/20180328STO00751/gestao-de-residuos-na-ue-factos-e-numeros> (consultado em: setembro de 2023).
- (48). Peng, M. J., Guo, Y., Yang, X. F., Wang, L. Y., & An, J. (2013). A highly selective ratiometric and colorimetric chemosensor for cyanide detection. *Dyes and Pigments*, 98(3), 327–332. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2013.03.024>
- (49). Piret, J., & Boivin, G. (2021). Pandemics Throughout History. *Frontiers in Microbiology*, 11, 631736. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2020.631736/BIBTEX>

- (50). Pohl, H., & Mumtaz, M. (2022). Evaluation of interactions in chemical mixtures containing cyanides. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 132, 105187. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2022.105187>
- (51). Randviir, E. P., & Banks, C. E. (2015). The latest developments in quantifying cyanide and hydrogen cyanide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 64, 75–85. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2014.08.009>
- (52). Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- (53). *Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015, de 16 de março da Presidência do Conselho de Ministros*. Diário da República n.º 52/2015, 2º Suplemento, Série I de 2015-03-16, páginas 8 – 48. Acedido a 15 de abril. 2023. Disponível em <https://dre.pt/dre/detalhe/resolucao-conselho-ministros/11-c-2015-66762671>
- (54). Salgot, M., & Folch, M. (2018). *Wastewater treatment and water reuse*. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>
- (55). Smyth, K., Vendramelli, R., Dankewich, D., & Yuan, Q. (2018). Seasonal variations in cold climate nutrient removal: A comparison of facultative and aerated lagoons. *Journal of Environmental Management*, 214, 224–231. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.02.098>
- (56). Stegmann, R., Heyer, K.-U., & Cossu°, R. (2005a). LEACHATE TREATMENT. *Proceedings Sardinia*, 3–7.
- (57). Stoyanova, M., Christoskova, S., & Georgieva, M. (2004). Aqueous phase catalytic oxidation of cyanides over iron-modified cobalt oxide system. *Applied Catalysis A: General*, 274(1–2), 133–138. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.06.002>
- (58). Talalaj, I. A. (2015a). Mineral and organic compounds in leachate from landfill with concentrate recirculation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2622–2633. <https://doi.org/10.1007/S11356-014-3533-0/TABLES/2>
- (59). Talalaj, I. A. (2015b). Removal of organic and inorganic compounds from landfill leachate using reverse osmosis. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(9), 2791–2800. <https://doi.org/10.1007/S13762-014-0661-5/FIGURES/5>
- (60). Tchobanoglous, G. & Kreith, F. (2002). *Handbook of Solid Waste Management*. s.l.: McGraw-Hill.
- (61). Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S.A. (1993) *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principle and Management Issue*. McGraw Hill Inc., New York.
- (62). UNEP (2023). *Solid waste management*. Programa das Nações Unidas para o Ambiente. <https://www.unep.org/explore-topics/resource-efficiency/what-we-do/cities/solid-waste-management> (consultado em: setembro de 2023).
- (63). Weinberg, H. S., & Cook, S. J. (2002). Segmented flow injection, UV digestion, and amperometric detection for the determination of total cyanide in wastewater treatment plant effluents. *Analytical Chemistry*, 74(23), 6055–6063. <https://doi.org/10.1021/AC025874D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AC025874DE00002.GIF>
- (64). Weinberg, H. S., Cook, S. J., & Singer, P. C. (2005). Insights to False Positive Total Cyanide Measurements in Wastewater Plant Effluents. *Water Environment Research*, 77(5), 491–499. <https://doi.org/10.2175/106143005X67403>
- (65). Wilson, I. R., Harris, G. M., Wilson, I. R., & Harris, G. M. (1960). The Oxidation of Thiocyanate Ion by Hydrogen Peroxide. I. The pH-Independent Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 82(17), 4515–4517. <https://doi.org/10.1021/JA01502A017>
- (66). Winkelmann, K., Sharma, V. K., Lin, Y., Shreve, K. A., Winkelmann, C., Hoisington, L. J., & Yngard, R. A. (2008). Reduction of ferrate(VI) and oxidation of cyanate in a Fe(VI)–TiO₂–UV–NCO– system. *Chemosphere*, 72(11), 1694–1699. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.05.008>

- (67). Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., & Weber, J. V. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 4(1), 51–61. <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>
- (68). Ya, X., Weishi, L., Qifei, H., Yuqiang, L., Jingcai, L., Li, L., & Dahai, Y. (2022). Long-term degradation characteristics of cyanide in closed monofills and its effects on the environment and human health: Evidence from nine landfill sites in northern China. *Science of The Total Environment*, 839, 156269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156269>
- (69). Yao, P. (2013). *Perspectives on technology for landfill leachate treatment*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>
- (70). Yngard, R. A., Sharma, V. K., Filip, J., & Zboril, R. (2008). Ferrate(VI) Oxidation of Weak-Acid Dissociable Cyanides. *Environmental Science & Technology*, 42(8), 3005–3010. <https://doi.org/10.1021/es0720816>
- (71). Zheng, A., Dzombak, D.A. *et al.*, D. A., & Luthy, R. G. (2004). *Effects of Nitrosation on the Formation of Cyanide in Publicly Owned Treatment Works Secondary Effluent; Effects of Nitrosation on the Formation of Cyanide in Publicly Owned Treatment Works Secondary Effluent*. <https://doi.org/10.2175/106143004X141735>
- (72). Zheng, A., Dzombak, D.A. *et al.*, D. A., & Luthy, R. G. (2004). Effects of thiocyanate on the formation of free cyanide during chlorination and ultraviolet disinfection of publicly owned treatment works secondary effluent. *Water Environment Research : A Research Publication of the Water Environment Federation*, 76(3), 205–212. <https://doi.org/10.2175/106143004X141744>

8 ANEXOS

I.

Tabela 12 - Análises da FCT efetuadas na primeira campanha.

Dia	Pontos de amostragem	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	CQO (mgO ₂ /l)	SST (mg/l)	SSV	ST	Notas
17/1/2023	1	18,6	8,15	25900	5333	132,000	72,0	11422	O volume das lagoas estava abaixo do normal (pelo menos 1 m)
	2	18,4	8,27	17950	4373	-	-	-	
	3	18,4	8,16	17460	4693	-	-	-	
	4	18,4	7,39	22800	1707	126	58,0	12318	
	5	18,4	7,61	20800	1707	-	-	-	
	6	18,6	7,55	21300	2133	178	78,0	11114	
18/1/2023	1	18,4	8,25	28000	6757	122	56,0	12880	O volume LA2 estava mais baixo do que no dia anterior
	2	18,1	8,22	17980	6524	-	-	-	
	3	18,3	8,10	17280	6058	-	-	-	
	4	18,5	7,45	22200	2796	128	58,0	11676	
	5	18,1	7,50	20800	3728	-	-	-	
	6	18,5	7,60	21200	3961	64	64,0	11066	
19/01/2023	1	13,0	8,33	18460	4893	200	72,0	8586	Lagoa 1 e Lagoa de Regularização com nível mais baixo. Caixas dos PL vazias.
	2	15,8	8,38	19850	6058	-	-	-	
	3	15,2	8,20	18080	6291	-	-	-	
	4	15,5	7,81	22600	3961	124	68,0	11396	
	5	13,6	7,74	21500	3495	-	-	-	
	6	16,3	7,78	21900	3961	732	408,0	11548	

II.

Tabela 13 - Análises da FCT referentes à segunda semana de campanha.

Dia	Pontos de amostragem	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	CQO (mgO ₂ /l)	SST (mg/l)	SSV	ST	Notas
24/01/2023	1	12,5	8,31	26500	8038	138,000	52,000	12,87	Físico-químico desligado e não funcionamento da elevatória da descarga
	2	14,8	8,5	20700	7579	-	-	-	
	3	14,4	8,23	19590	7120	1715,000	645,000	-	
	4	14,4	8,46	19340	7349	362,857	117,143	12,51	
	5	Não foi recolhida Amostra por não haver escorrências.							
	6	15,5	8,41	18770	7579	2213,333	1060,000	13,2	
25/01/2023	1	14,1	8,12	27900	7579	132	40,0	13948	Físico-químico desligado e não funcionamento da elevatória da descarga
	2	15,1	8,37	20300	6660	-			
	3	15,1	8,22	19440	6890	1455	495,0	-	
	4	14,4	8,44	19120	7120	585	170,0	12634	
	5	Não foi recolhida Amostra por não haver escorrências.							
	6	13,8	8,45	19030	6890	465	160,0	12602	

III.

Tabela 14 - Dados do laboratório externo com alguns parâmetros de controlo que não foram considerados relevantes para o estudo.

	Dia	CBO5	Cianetos Totais	Hidrocarbonetos Totais	Óleos e gorduras	pH	Sólidos suspensos totais (SST)	Sólidos suspensos voláteis (SSV)	Sólidos Totais (ST)
LAGOA DE REGULARIZAÇÃO	17/01/23	600,00	0,08	0,29	1,37	8,26	145,50	80,50	12355,50
	18/01/23	540,00	0,09	0,29	1,77	8,14	308,00	204,00	13970,00
	19/01/23	710,00	0,06	0,29	1,47	8,23	290,00	175,50	8871,50
	24/01/23	583,33	0,09	0,29	1,53	8,20	262,00	165,50	9003,22
	25/01/23	993,33	0,13	0,29	2,27	8,11	215,50	160,00	12987,00
LAGOA AREJADA 1	17/01/23	290,00	0,32	0,00	0,00	8,27			
	18/01/23	483,33	0,42	0,00	0,00	8,22			
	19/01/23	106,67	0,43	0,00	0,00	8,38			
	24/01/23	510,00	3,10	0,00	0,00	8,50			
	25/01/23	1533,33	3,30	0,00	0,00	8,37			
LAGOA AREJADA 2	17/01/23	270,00	0,58	0,29	0,38	8,16			
	18/01/23	390,00	0,92	0,29	0,94	8,10			
	19/01/23	690,00	0,98	0,29	0,43	8,20			
	24/01/23	466,67	4,97	0,29	0,68	8,23	1715,00	645,00	
	25/01/23	1600,00	4,87	0,29	1,37	8,22	1455,00	495,00	
SOBRENADANTE	17/01/23	43,67	1,20	0,29	0,38	7,25	109,00	56,25	12829,50
	18/01/23	100,00	1,00	0,29	0,76	7,41	71,25	38,25	12669,00
	19/01/23	75,67	1,10	0,29	1,20	7,43	196,00	80,75	12599,00
	24/01/23	200,00	4,13	0,29	0,96	8,32	360,71	184,29	8003,13
	25/01/23	1500,00	3,93	0,29	1,80	8,34	516,25	277,50	10158,50
MISTURA SOBRENADANTE, DESIDRATAÇÃO E EF FINAL	17/01/23	50,00	0,97	0,00	0,00	7,61			
	18/01/23	21,33	1,60	0,00	0,00	7,50			
	19/01/23	62,67	1,10	0,00	0,00	7,74			
	24/01/23	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	0,00				
	25/01/23	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	0,00				

EFLUENTE FINAL	17/01/23	65,00	1,13	0,00	0,00	7,36	212,00	99,50	10778,50
	18/01/23	32,00	0,95	0,00	0,00	7,45	66,00	41,75	12266,50
	19/01/23	84,67	1,07	0,00	0,00	7,50	251,50	140,25	11637,00
	24/01/23	773,33	4,17	0,00	0,00	10,23	1403,33	730,00	8003,30
	25/01/23	740,00	3,77	0,00	0,00	8,34	436,25	265,00	10275,50

IV.

Tabela 15 - Valores de oxigénio dissolvido (mg/L) nas lagoas arejadas em cada um dos dias de amostragem na campanha.

Dia	LA1			LA2		
	Superfície	Meia Altura	Fundo	Superfície	Meia Altura	Fundo
17/01/23	1,47	1,12	0,87	1,53	1,12	0,9
18/01/23	0,97	0,8	0,73	1,41	1,19	1,12
19/01/23	1,47	1,12	0,87	1,53	1,12	0,90
24/01/23	1,25	1,22	1,5	1,63	1,26	1,34
25/01/23	1,41	1,14	1,09	2,16	1,83	1,81

