



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

# Degradação electroquímica de lixiviados de aterros sanitários

**Débora Norma Rodrigues da Silva**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Química Industrial**

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

Covilhã, Junho de 2011



*A vida, acredita, não é um sonho  
Tão negro quanto os sábios dizem ser.  
Frequentemente uma manhã cinzenta  
Prenuncia uma tarde agradável e soalhenta.*

*Às vezes há nuvens sombrias  
Mas é apenas em certos dias;  
Se a chuvada faz as rosas florir  
Ó porquê lamentar e não sorrir?*

*Rapidamente, alegremente  
As soalhentas horas da vida vão passando  
Agradecidamente, animadamente  
Goza-as enquanto vão voando.*

*E quando por vezes a Morte aparece  
E consigo o que de Melhor temos desaparece?  
E quando a dor se aprofunda  
E a esperança vencida se afunda?*

*Oh, mesmo então a esperança há-de renascer,  
Inconquistável, sem nunca morrer.  
Alegre com a sua asa dourada  
Suficientemente forte para nos fazer sentir bem  
Corajosamente, sem medo de nada  
Enfrenta o dia do julgamento que vem.  
Porque gloriosamente, vitoriosamente  
Pode a coragem o desespero vencer.*

*(Emile Bronte, 1818-48)*

# Agradecimentos

Desde já, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização do meu trabalho, e que, de forma positiva ou negativa, me deram força para continuar e alcançar os meus objectivos.

Agradeço em primeiro lugar à Resistrela por me ter cedido as amostras para a realização deste trabalho.

Um muito obrigada também à:

Professora Ana Carreira por todo o apoio, conhecimentos transmitidos, e principalmente, por me “dar na cabeça” quando necessário.

Professora Maria José Pacheco por todo o apoio ao longo desde anos, pela paciência e ajuda dada sempre que precisei.

Professora Lurdes Ciriaco pela ajuda dada sempre que necessitei.

Andreia Barroso, amiga sempre presente, um grande obrigada por todos os momentos de risada quando precisava, pela ajuda quando esta era pedida e por todos os momentos passados ao longo destes anos de estudo, mas principalmente nestes dois anos em que basicamente estávamos juntas 24 horas por dia.

Dália Santos e Nicole Canto por toda a cumplicidade, amizade e ajuda.

A todos os meus amigos que me ajudaram e me apoiaram ao longo destes dois anos.

Um especial obrigada ao meu avô, que infelizmente já não se encontra entre nós, mas que está sempre presente na minha vida e sei que me apoia em todas as minhas decisões, e se orgulha de todas as minhas conquistas.

Por último, mas não menos importantes, à minha mãe e ao meu padrasto, que sempre me ajudaram, apoiaram e aconselharam quando mais precisei.

A todos um muito e sincero OBRIGADA!

# Resumo

A oxidação electroquímica usando como ânodo o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD) tem recebido especial atenção nos últimos anos, porque apresenta elevadas eficiências de tratamento para todos os tipos de poluentes testados.

O principal objectivo deste projecto foi estudar as melhores condições experimentais para a eliminação da carga poluente dos lixiviados e verificar a eficiência do tratamento electroquímico, em amostras colhidas em diferentes alturas do ano (Julho e Novembro de 2010) na Estação de Tratamento de Águas Lixiviantes (ETAL) da Resistrela da Capinha, situada no Concelho do Fundão. As amostras estudadas neste trabalho foram colhidas à entrada e à saída do sistema de tratamento biológico e no permeado da ultrafiltração, sendo aqui designadas, respectivamente por EB, SB e PUF. Para atingir os objectivos, realizou-se um pré-tratamento de electrocoagulação (EC) pesquisando-se as melhores condições para esta técnica, testando diferentes condições experimentais, tais como, diferença de potencial aplicado (ddp), pH e existência ou não de agitação.

As amostras provenientes dos ensaios de electrocoagulação foram, posteriormente, submetidas a um tratamento de oxidação anódica (OA), utilizando um ânodo BDD. Nas amostras de Julho, foram aplicadas duas intensidades de corrente (i) diferentes. No caso das amostras de Novembro, escolheram-se as duas melhores condições de electrocoagulação e aplicou-se a oxidação anódica a essas amostras. Para uma verificação da eficiência do tratamento realizaram-se determinações de carência química de oxigénio (COD), carbono orgânico total (TOC) e dissolvido (DOC), sólidos suspensos (SS) e dissolvidos (SD) e espectros de absorção no ultravioleta-visível das várias amostras retiradas ao longo do tempo dos tratamentos de electrocoagulação e de oxidação anódica.

As melhores condições para a electrocoagulação para as amostras de Julho foram: 4 V, sem agitação e sem correcção do pH para amostra **EB**; 4 V, sem agitação e sem correcção do pH para a amostra **SB**; e 6V, com agitação a pH natural para a amostra **PUF**. Quanto à amostra de Novembro as melhores condições foram: **EB** - pH 6 e natural, sem agitação, 5 V; **SB** - pH 6, sem agitação, 5 V, e pH natural, sem agitação, 4 V; **PUF** - pH 6, sem agitação, 5 V, e pH natural, sem agitação, 4 V.

As eficiências de remoção de COD para todo o sistema de tratamento, electrocoagulação e oxidação anódica foram de 19 e 29% para a amostra EB, 72 e 77% para a amostra SB e 93 e 96% para a amostra PUF, para as amostras recolhidas em Julho. Nas amostras recolhidas em Novembro as remoções foram de 46 e 72% para amostra EB, 81 e 75 % para a amostra SB e, por fim, 88 e 96% para a amostra PUF.

**Palavras - chave:** *Lixiviavos; electrocoagulação; oxidação anódica; BDD*

# Abstract

The electrochemical oxidation using as the anode boron-doped diamond electrodes (BDD) has received special attention in recent years, because it has high efficiency of treatment for all types of pollutants tested.

The main objective of this project was to study the best experimental conditions for the elimination of leachate pollutant load and to verify the efficiency of electrochemical treatment in samples collected at different times of the year (July to November 2010) in Estação de Tratamento de Águas Lixiviantes (ETAL) from Resistrela in Capinha, located in the municipality of Fundão. The samples studied in this work were collected at entry and exit of the biological treatment system and in the permeate of ultrafiltration, designated respectively by EB, SB, and PUF. To achieve the objectives, there was a pre-treatment of electrocoagulation (EC) researching the best conditions for this technique, testing different experimental conditions, such as applied potential (ddp), pH and presence or absence of stirring.

Samples from the electrocoagulation tests were then subjected to an anodic oxidation treatment (OA), using a BDD anode. In July samples, two different current intensities were applied (j). In the case of November samples, the two best experimental conditions of electrocoagulation were chosen and anodic oxidation of these samples was performed. For verifying the efficiency of the treatment determinations of chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and dissolved (DOC), suspended solids (SS) and dissolved (SD) and absorption spectra in the ultraviolet-visible were carried out with the samples collected during the treatment of electrocoagulation and anodic oxidation.

The best conditions for the electrocoagulation for July samples were: 4 V, without stirring and without pH correction for sample EB; 4 V, without stirring and without pH correction for sample SB; and 6V, with stirring at natural pH for PUF sample. For sample collected in November the best conditions were: EB - pH 6 or natural, without stirring, 5 V; SB - pH 6, without stirring, 5 V, and natural pH, without stirring, 4 V; PUF - pH 6 without stirring, 5 V, and natural pH, without stirring, 4 V.

The COD removal efficiencies for the whole system of treatment, electrocoagulation and anodic oxidation were 19 and 29% for the EB sample, 72 and 77% for the sample SB and 93 and 96% for PUF samples, for samples collected in July. In samples collected in November removals were 46 and 72% for sample EB, 81 and 75% for the SB sample, and finally, 88 and 96% for PUF samples.

**Keywords:** *Leachate; Electrocoagulation; Anodic Oxidation; BDD*

# Índice

<b>1</b>	<b>PREÂMBULO E OBJECTIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO TEÓRICA</b>	<b>3</b>
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	3
2.2	ATERROS SANITÁRIOS	5
2.3	LIXIVIADOS	8
2.4	TRATAMENTO DE LIXIVIADOS	11
2.4.1	Tratamentos convencionais	11
	<i>Transferência de Lixiviados</i>	11
	<i>Biodegradação</i>	12
	<i>Métodos Físicos e Químicos</i>	14
	<i>Tratamentos por membranas</i>	16
2.4.2	Tratamentos Electroquímicos	17
	<i>Electrocoagulação/ Electroflutuação</i>	17
	<i>Oxidação electroquímica</i>	20
	<i>Electro-Fenton</i>	24
2.5	OXIDAÇÃO ANÓDICA COM O DIAMANTE DOPADO COM BORO	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>29</b>
3.1	REAGENTES	30
3.2	ELECTROCOAGULAÇÃO	31
3.3	OXIDAÇÃO ANÓDICA	32
3.4	PARÂMETROS DE CONTROLO	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>36</b>
4.1	AMOSTRAS DE JULHO DE 2010	36
4.1.1	Resultados da amostra tal qual	36
4.1.2	Resultados para as amostras após electrocoagulação	37
4.1.3	Resultados para as amostras após oxidação anódica com o ânodo de BDD	48
4.2	AMOSTRA DE NOVEMBRO DE 2010	54
4.2.1	Resultados da amostra tal qual	54
4.2.2	Resultados para as amostras após electrocoagulação	55
4.2.3	Resultados para as amostras após oxidação anódica com o ânodo de BDD	67
4.3	RESULTADOS PARA O AZOTO ORGÂNICO TOTAL E O AZOTO AMONICAL TOTAL	72
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>74</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>82</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>88</b>



# 1 Preâmbulo e Objectivos

Em consequência do aumento populacional, existe uma maior produção de resíduos sólidos. Paralelamente, tem-se verificado também uma maior preocupação com a quantidade de resíduos produzidos, quer por parte quer das entidades reguladoras, quer da população em geral.

Os aterros sanitários são o método mais comum para a eliminação de resíduos sólidos urbanos, uma vez que envolvem procedimentos simples e de baixo custo [Morales and Bertazzoli, 2005; Lei *et al*, 2007; Chu *et al*, 2008; Zhao *et al*, 2010a; Aziz *et al*, 2010]. Uma consequência já esperada com a construção de um aterro é a produção de lixiviados.

Os lixiviados de aterros sanitários ou águas lixiviantes são líquidos formados pela percolação de águas através dos resíduos [Deng and Englehardt, 2007; Lei *et al*, 2007; Aziz *et al*, 2010; Eggen *et al*, 2010]. Estes lixiviados possuem uma enorme diversidade de compostos, o que faz com que sejam líquidos difíceis de tratar [Morales and Bertazzoli, 2005; Deng and Englehardt, 2007; Lei *et al*, 2007; Zhao *et al*, 2010a; Labanowski *et al*, 2010].

A tecnologia electroquímica pode ser um meio de controlo de poluição eficiente, que tem sofrido um rápido desenvolvimento nas duas últimas décadas, inclusivamente em aplicações no tratamento de lixiviados [Zaho *et al*, 2010a].

Até agora, o tratamento de oxidação electroquímica foi aplicado com sucesso na descontaminação oxidativa tanto dos efluentes sintéticos como reais, incluindo águas residuais de curtumes e têxteis, corantes sintéticos, pesticidas e lixiviados de aterros sanitários [Panizza *et al*, 2010].

O objectivo deste trabalho foi estudar as melhores condições experimentais para a eliminação da carga poluente dos lixiviados e verificar a eficiência de tratamento através do processo de oxidação electroquímica, utilizando o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD).

Ao longo deste trabalho realizou-se um pré-tratamento de electrocoagulação (EC) pesquisando-se a melhor condição para esta técnica, testando diferentes condições experimentais, tais como, diferença de potencial aplicado (ddp), o pH e a existência ou não de agitação. As amostras provenientes dos ensaios de electrocoagulação foram submetidas a um tratamento de oxidação anódica (OA), utilizando um ânodo de BDD. Para verificar a eficiência deste tratamento fizeram-se determinações dos sólidos suspensos e dissolvidos, carência química de oxigénio (COD), carbono orgânico total (TOC) e dissolvido (DOC) e espectros de absorção no ultravioleta - visível.

Esta dissertação, onde se divulgam os resultados experimentais obtidos, está estruturada em cinco capítulos. No segundo capítulo encontra-se a introdução teórica onde são abordados os temas relacionados com este projecto. São apresentadas algumas noções de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), Aterros Sanitários e Lixiviados. São ainda enunciados alguns processos convencionais e electroquímicos para o tratamento de lixiviados formados nos aterros sanitários de RSU. Finalizando

este capítulo, encontra-se ainda uma breve noção sobre o eléctrodo de BDD, bastante usado actualmente em processos de oxidação electroquímica.

No capítulo terceiro encontram-se os materiais e métodos, onde é indicado o equipamento, as montagens experimentais e os reagentes utilizados. Encontram-se ainda citadas as condições experimentais usadas para a realização dos ensaios preliminares e com o eléctrodo de BDD, cujos resultados se encontram no capítulo quatro.

No capítulo cinco são mencionadas as conclusões obtidas com a realização deste projecto de investigação referentes à eficiência do tratamento electroquímico com o eléctrodo de BDD.

## 2 INTRODUÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Resíduos Sólidos Urbanos

A gestão de resíduos é um dos problemas actuais da nossa sociedade, que tem levado a uma preocupação crescente por parte quer das entidades reguladoras da poluição e da população em geral.

O Decreto-Lei nº 183/2009<sup>1</sup>, de 10 de Agosto, estabelece o regime jurídico da deposição de resíduos em aterros, as características técnicas e os requisitos a observar na concepção, licenciamento, construção, exploração, encerramento e pós-encerramento de aterros. A deposição de resíduos em aterros, prevista neste diploma constitui uma operação de gestão de resíduos nos termos do regime geral de gestão de resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei nº 178/ 2006<sup>2</sup>, de 5 de Setembro. Este, por sua vez, estabelece regras para a gestão de resíduos, especificamente toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, de modo a não constituírem um perigo ou causarem prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente, bem como, as operações de descontaminação de solos e a monitorização dos locais de deposição após o encerramento das respectivas instalações.

Segundo o Decreto-Lei 178/2006, de 5 de Setembro, os resíduos sólidos urbanos podem ser classificados quanto à sua origem e quanto às suas características físico - químicas, de acordo com o apresentado no diagrama 2.1, e cujas definições, segundo a legislação em vigor, são as seguintes:

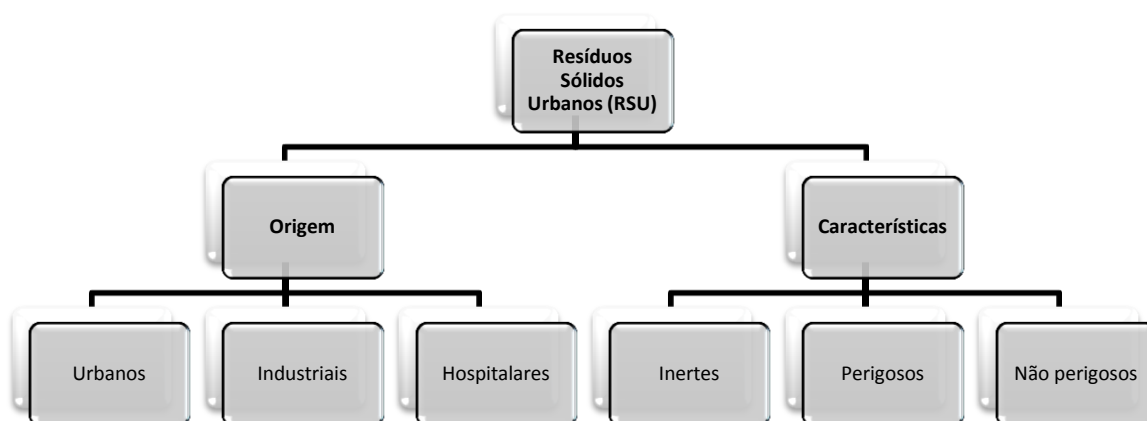


Diagrama 2.1- Classificação dos resíduos sólidos urbanos.

<sup>1</sup> Decreto - Lei 183/ 2009 encontra-se no anexo 5.

<sup>2</sup> Decreto - Lei 178/ 2006 no anexo 6.

**Resíduos Urbanos** - são os resíduos domésticos ou outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes de habitações.

**Resíduos Sólidos Industriais** - são resíduos gerados em processos produtivos industriais, bem como, o que resulte de actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água.

**Resíduos Hospitalares** - são resíduos produzidos em unidades de actividades médicas de prestação de cuidados de saúde, incluindo as actividades médicas de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em actividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos, tais como acupunctura, *piercings* e tatuagens.

**Resíduos inertes** - são resíduos que não sofrem transformações físicas, químicas ou biológicas importantes e, em consequência, não são solúveis nem inflamáveis, nem sofrem qualquer outro tipo de reacção física ou química, e não podem ser biodegradáveis, nem afectar negativamente outras substâncias, com as quais entrem em contacto de forma susceptível de aumentar a poluição do ambiente ou prejudicar a saúde humana, e cuja lixiviabilidade total, conteúdo poluente e ecotoxicidade do lixiviado são insignificantes e, em especial, não põem em perigo a qualidade das águas superficiais e ou subterrâneas.

**Resíduos perigosos** - são os resíduos que apresentam, pelo menos, uma característica de perigosidade para a saúde ou para o ambiente, nomeadamente os identificados como tal na Lista Europeia de Resíduos.

A acumulação dos resíduos pode dar origem a vários problemas, de entre os quais se destacam [PRONACI, 2002]:

- Contaminação do solo, da água e do ar;
- Propagação de doenças contagiosas;
- Acidentes ocasionais (explosões e incêndios, etc.);
- Odores desagradáveis;
- Impacto visual.

Para controlar todos estes problemas é necessário tomar medidas com os seguintes objectivos [PRONACI, 2002]:

- Prevenir a produção e/ou da nocividade dos resíduos;
- Valorizar ou, caso não seja possível, promover a sua eliminação adequada.

Alguns métodos alternativos, tais como, a reciclagem, a compostagem e a incineração são, nos dias de hoje, muito mais encorajados, mas, mesmo as incinerações criam resíduos, de aproximadamente 10-20%, que são mais do que os criados ultimamente nos aterros [Abbas *et al*, 2009].

A reciclagem é hoje em dia um programa de colecta activa bastante explorado mas, mesmo assim, mais de 65% dos resíduos gerados necessitam de um destino adequado, preferencialmente, para o aproveitamento da energia contida no lixo. No diagrama 2.2 podem ver-se os vários destinos dos resíduos produzidos<sup>3</sup>.

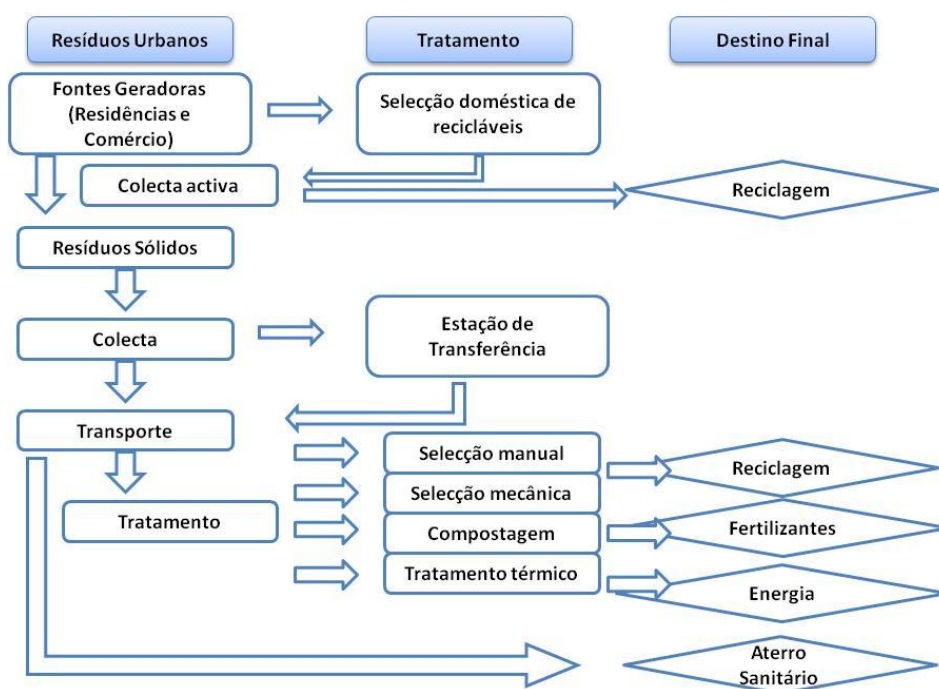


Diagrama 2.2- Destino final dos resíduos produzidos [Adaptado de<sup>3</sup>].

## 2.2 Aterros sanitários

A população sempre crescente, o consumo de materiais e as várias actividades de desenvolvimento resultaram num aumento concomitante da quantidade de resíduos sólidos urbanos. Pelo menos uma parte desses resíduos sólidos vai para os aterros, que se tornam num meio importante para lidar com os resíduos sólidos gerados [Bashir *et al*, 2009].

<sup>3</sup><http://www.usinaverde.com.br/index.php> [13/12/2010]

Os métodos de deposição de resíduos são variados: a céu aberto, aterro sanitário, incineração, compostagem, trituração e descarga para o esgoto, compactação, alimentação de porcos, moagem, redução e digestão anaeróbia.

A deposição em aterros e a incineração são as práticas predominantes na gestão de resíduos em vários países [Jiménez *et al*, 2002]. Em Portugal, os resíduos sólidos urbanos são maioritariamente enviados para Aterros Sanitários que, em alguns casos, são complementados por esquemas de recolha selectiva de materiais, com base em ecopontos.

O facto dos aterros sanitários serem o método mais comum para a eliminação de resíduos sólidos urbanos está relacionado com os procedimentos simples e de baixo custo envolvidos [Moraes and Bertazzoli, 2005; Lei *et al*, 2007; Chu *et al*, 2008; Zhao *et al*, 2010a; Aziz *et al*, 2010; Panizza *et al*, 2010].

De acordo com o DL 183/2009, um aterro sanitário é uma instalação usada para a deposição de resíduos, abaixo ou acima da superfície natural, onde:

1. Os resíduos são colocados ordenadamente e cobertos com terra ou material similar;
2. Existe controlo sistemático das águas lixiviantes e dos gases produzidos;
3. Existe monitorização do impacto ambiental durante a operação e após o seu encerramento.

Os aterros são normalmente construídos em locais distantes das cidades devido ao mau cheiro e à possibilidade de contaminação. Podem ser classificados de acordo com o tipo de resíduos que nele são depositados. Tal como foi mencionado anteriormente, estes resíduos podem ser perigosos, municipais (resíduos sólidos e lamas) e resíduos inertes. Além disso, no desenvolvimento dos países, os aterros constituem uma fonte contínua de poluição atmosférica e de águas subterrâneas, devido à combustão da matéria orgânica de modo não controlado [Jiménez *et al*, 2002].

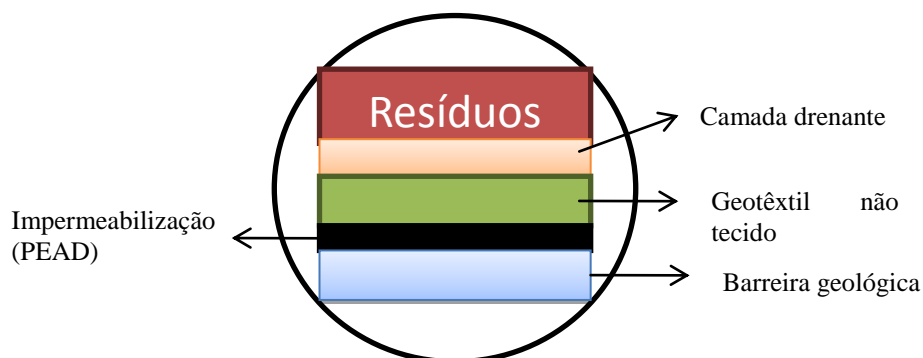
Os aterros podem contaminar as águas subterrâneas se ocorrer algum dano no sistema de impermeabilização. Este dano pode ocorrer, por exemplo, quando ocorre a biotransformação da matéria orgânica e são atingidas temperaturas altas [Jiménez *et al*, 2002].

Os desperdícios causam dois tipos de poluição, que correspondem à migração no ambiente natural de [Abbs *et al*, 2009; Zhao *et al*, 2010b]:

1. Lixiviados, definidos como águas que percolam através de resíduos (águas da chuva ou escoamento das águas subterrâneas), uma fonte de contaminação de solos e águas.
2. Biogás produzido pela fermentação da matéria orgânica, uma fonte de poluição do ar.

Existem, actualmente, normas rígidas que regulam a implantação de aterros sanitários: devem conter um controle da quantidade e do tipo de lixo, sistemas de protecção ao meio ambiente e de monitorização ambiental.

Assim, na construção de um aterro sanitário há que ter em conta vários aspectos, em particular, deverá conter um sistema de impermeabilização, drenagem e captação das águas lixivantes <sup>4</sup>. Na figura 2.1 pode visualizar-se o esquema genérico de um corte na camada de impermeabilização de um aterro sanitário.



**Figura 2.2-** Corte esquemático na camada de impermeabilização de um aterro sanitário.

É importante salientar que, quando o lixo é depositado no aterro dão-se várias reacções químicas e biológicas durante a sua decomposição, que se encontram distribuídas pelas seguintes fases: fase inicial aeróbia, fase ácida anaeróbia, fase metanogénica inicial e fase metanogénica estável.

Durante a fase inicial aeróbia, o oxigénio, presente nos espaços vazios do lixo recentemente depositado, é rapidamente consumido, resultando na produção de dióxido de carbono e talvez num aumento da temperatura dos resíduos. Esta fase dura apenas alguns dias porque o oxigénio não é repostado, uma vez que o lixo é tapado. A maior parte do lixiviado produzido durante esta fase resulta da humidade libertada durante a compactação dos resíduos.

Como o oxigénio se esgota, inicia-se a fase ácida anaeróbia, que contém reacções de fermentação. A celulose e a hemicelulose representam 45 a 60% do peso seco dos resíduos sólidos municipais e são os maiores constituintes biodegradáveis. A decomposição destes compostos resulta em metano e dióxido de carbono. Este processo dá-se eficientemente por volta de um pH neutro. Numa segunda fase desta etapa, predominam as bactérias acetogénicas, resultando numa acumulação de ácidos carboxílicos e, conseqüentemente, numa diminuição do pH. Nesta fase (ácida anaeróbia), os lixiviados possuem valores elevados de Carência Bioquímica de Oxigénio (BOD) e de Carência Química de Oxigénio (COD).

A fase metanogénica inicial começa quando é produzida uma quantidade considerável de metano. Os ácidos carboxílicos, formados na fase anterior, são, nesta fase, convertidos em metano e dióxido

<sup>4</sup><http://www.netresiduos.com> [25/10/2010]

de carbono pelas bactérias metanogénicas. O pH aumenta, e a BOD e a COD diminuem à medida que os ácidos são consumidos.

Na fase metanogénica estável, a produção de metano atinge o seu máximo, diminuindo à medida que os ácidos carboxílicos diminuem. Nesta fase o pH continua a aumentar, e existe ainda alguma COD, devido à presença de compostos recalcitrantes, tais como ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) [Kjeldsen *et al*, 2002]. Estes ácidos pertencem ao grupo das substâncias húmicas que se encontram no solo e nas águas. Resultam da biodegradação da matéria orgânica morta. As fracções húmicas mais importantes e de maior ocorrência nos ecossistemas são os AH e AF <sup>5</sup>. Os AH são uma fracção escura solúvel em meio alcalino, precipitando em forma de produto escuro em meio ácido. São constituídos maioritariamente por compostos aromáticos de alto peso molecular e de origem celulósica. Os AF são solúveis tanto em meio ácido como alcalino. Na sua composição encontram-se compostos de médio e alto peso molecular, ricos em grupos carboxílicos e hidroxílicos [Labanowski *et al*, 2010]. As substâncias húmicas são importantes condicionantes da qualidade e biodiversidade do solo. Conferem cor escura ao solo, melhorando as suas características físicas, químicas e biológicas <sup>5</sup>.

A deposição em aterros é constantemente actualizada, de modo a reduzir os impactos ambientais. De facto, enquanto os aterros sanitários são económica e ambientalmente aceitáveis para eliminar resíduos, os lixiviados produzidos durante a sua operação representam uma ameaça para o ambiente, pois estes podem levar contaminantes tóxicos para as reservas de águas subterrâneas e para o solo circundante [Labanowski *et al*, 2010; Panizza *et al*, 2010; Umar *et al*, 2010], sendo esta a maior desvantagem da utilização deste método [Panizza *et al*, 2010]

A biodegradação natural de resíduos é muito lenta. Assim, os aterros sanitários representam um perigo para o ambiente durante muitos anos. O tratamento dos lixiviados é requerido por um longo período de tempo depois do aterro sanitário ter acabado, envolvendo, por isso, altos custos [Labanowski *et al*, 2010].

Actualmente, os aterros modernos são projectados incluindo instalações destinadas a eliminar ou minimizar o impacto negativo dos resíduos sobre o meio ambiente. Contudo, a produção de lixiviados contaminados continua a ser uma consequência inevitável da prática existente de eliminação de resíduos e dos aterros do futuro [Abbas *et al*, 2009].

## 2.3 Lixiviados

Tal como já foi referido, lixiviados ou águas lixiviantes são líquidos formados pela percolação de águas resultantes da precipitação através dos resíduos [Deng and Englehardt, 2007; Lei *et al*, 2007; Aziz *et al*, 2010; Eggen *et al*, 2010].

Foram efectuados diversos estudos com a finalidade de avaliar a composição dos lixiviados, em termos de matéria orgânica, iões inorgânicos, micropoluentes antropogénicos, tais como metais pesados e compostos orgânicos xenobióticos, e determinar os compostos maioritários. As substâncias húmicas representam os maiores constituintes orgânicos dos lixiviados [Labanowski *et al*, 2010].

De facto, os lixiviados têm uma composição muito complexa, podem conter uma mistura de diferentes metais pesados, compostos orgânicos, compostos orgânicos refractários, compostos tóxicos, cor, odor [Chu *et al*, 2008; Renou *et al*, 2008; Bashir *et al*, 2009; Urriaga *et al*, 2009; Wang *et al*, 2009; Chaudhari and Murthy, 2010], amónia, cloretos, [Bashir *et al*, 2009; Urriaga *et al*, 2009], fósforo e sais inorgânicos [Aziz *et al*, 2010]. São líquidos particularmente difíceis de tratar devido à sua composição variável e ao alto teor de materiais refractários [Moraes and Bertazzoli, 2005; Deng and Englehardt, 2007; Lei *et al*, 2007; Zhao *et al*, 2010a; Labanowski *et al*, 2010]. Dentro dos vários compostos presentes nos lixiviados é esperado que alguns destes sejam perigosos para a saúde e para o meio ambiente, quando libertados. Foram identificados cerca de 100 compostos nos lixiviados, sendo que muitos não são perigosos para a saúde e para a natureza, pois representam produtos de degradação, que vão desde pequenos ácidos voláteis a compostos similares a ácidos fúlvicos e húmicos refractários [Oman and Junestedt, 2008].

A produção e a composição do lixiviado dependem do tipo, da composição e da compactação dos resíduos, da quantidade de precipitação, da hidrologia do terreno, das variações meteorológicas sazonais, do material de cobertura, da humidade, da idade, do design e do modo de operação do aterro [Wang *et al*, 2003; Chu *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009; Bashir *et al*, 2009; Panizza *et al*, 2010; Umar *et al*, 2010] e da infiltração e evaporação/ transpiração [INR, 2002]. Outros factores que influenciam a produção de lixiviados são: a entrada de águas subterrâneas, o escoamento de águas superficiais e a decomposição biológica [Abbas *et al*, 2009]. A produção é geralmente maior quando o resíduo é menos compactado, visto que a compactação reduz a taxa de infiltração.

Em particular, a variação da composição do lixiviado de aterros sanitários depende maioritariamente da idade do aterro (tabela 2.1) [Abbas *et al*, 2009], que pode ser classificado como: jovem, médio ou estabilizado [Zhao *et al*, 2010a]. Com o aumento da idade do aterro (quando tende para lixiviados estabilizados), a concentração de compostos orgânicos (COD) nos lixiviados de aterros sanitários diminui e aumenta a concentração de azoto amoniacal, sendo este aumento resultante da hidrólise e fermentação de azoto contido em fracções de substratos biodegradáveis [INR, 2002; Abbas *et al*, 2009]. Apesar da diminuição no valor de COD, o lixiviado estabilizado é o que apresenta biodegradabilidade mais baixa, com razões BOD<sub>5</sub>/COD inferiores a 0,1, como é possível observar na tabela 2.1 [Chiang *et al*, 1995; Bashir *et al*, 2009; Panizza *et al*, 2010; Zhao *et al*, 2010a].

De entre os vários parâmetros que afectam a composição dos lixiviados, a chuva é o principal factor que influencia a sua produção. A precipitação percola através dos resíduos e ganha sólidos suspensos e dissolvidos, resultantes da biodegradação de resíduos através de várias reacções físico-químicas.

A humidade pode ser removida dos aterros através da água consumida na formação de gás no aterro, vapor de água consumido no gás do aterro e escoamento do lixiviado através do revestimento [Abbas *et al*, 2009].

No caso particular do conteúdo orgânico dos lixiviados, este pode variar bastante de acordo com a influência dos factores mencionados anteriormente, que diferem de um sítio para outro, mas, a matéria orgânica está sempre presente.

**Tabela 2.1** - Classificação de lixiviados de aterros sanitários em função da idade [Adaptado de Abbas *et al*, 2009].

	Jovem	Médio	Velho
Idade (anos)	<1	1-5	> 5
pH	<6,5	6,5-7,5	> 7,5
COD (g L <sup>-1</sup> )	> 15	3-15	<3
BOD <sub>5</sub> /COD	0,5-1	0,1-0,5	<0,1
TOC/COD	<0,3	0,3-0,5	> 0,5
Amónia (NH <sub>3</sub> -N) (mg L <sup>-1</sup> )	<400	400	> 400
Metais pesados (mg L <sup>-1</sup> )	>2	<2	<2
Compostos orgânicos	80% Ácidos gordos voláteis (AGV)	5%-30% AGV + ácidos húmicos (AH) + ácidos fúlvicos (AF)	AH+AF

Os lixiviados novos ou jovens tendem a ser ácidos devido à presença de ácidos gordos voláteis, com pH entre 6-7 ou mais baixo. No geral, os lixiviados de aterros novos possuem maior carga orgânica do que os aterros velhos [Wang *et al*, 2003; Bashir *et al*, 2009].

A relação existente entre a idade do aterro e a composição da matéria orgânica pode ser um dos critérios mais úteis para a escolha do processo de tratamento adequado.

A caracterização de lixiviados pode ser feita através seguintes parâmetros: COD, BOD, pH [Jiménez *et al*, 2002; Wang *et al*, 2003; Abbas *et al*, 2009], relação BOD/COD, sólidos suspensos, azoto amoniacal, azoto total de kjeldahl e metais pesados [Abbas *et al*, 2009]. Estes parâmetros podem ser úteis, mas não fornecem informações sobre a presença de contaminantes tóxicos e sobre o impacto ambiental destes efluentes nas águas superficiais [Jiménez *et al*, 2002].

Dependendo do aterro sanitário, os lixiviados podem ser re-injectados com ou sem tratamento, de modo a promover a biotransformação, ou podem ser descarregados em águas superficiais após tratamentos [Jiménez *et al*, 2002]. Os lixiviados não tratados podem entrar nas águas subterrâneas ou misturar-se com as águas superficiais e, assim, contribuir para a poluição de solos, águas subterrâneas e águas superficiais [Zhao *et al*, 2010a], sendo, por isso, extremamente importante submetê-los a tratamento.

## 2.4 Tratamento de Lixiviados

O tratamento a dar aos lixiviados é de extrema importância, de modo a reduzir ao máximo o seu impacto no ambiente, e, inevitavelmente, no Homem.

Os métodos mais vulgares para o tratamento de lixiviados são os tratamentos biológicos, que incluem processos aeróbios e anaeróbios [Chiang *et al*, 1995; Deng and Englehardt, 2007; Atmaca, 2009]. São os mais adequados para o tratamento de lixiviados com uma elevada relação BOD/COD [Chiang *et al*, 1995; Deng and Englehardt, 2007], sendo esta relação um indicador que permite revelar a eficácia dos tratamentos biológicos.

### 2.4.1 Tratamentos convencionais

Os tratamentos convencionais são os métodos usados há mais tempo e podem ser divididos em três grandes grupos [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009]:

- Transferência de lixiviados: reciclagem e tratamento combinado com esgotos domésticos;
- Biodegradação: processos aeróbios e anaeróbios;
- Métodos físicos e químicos: adsorção, air stripping, coagulação/ floculação, flotação, oxidação química, precipitação química e troca iónica.

Os tratamentos com membranas têm vindo a ganhar alguma relevância e incluem: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

### Transferência de Lixiviados

#### ○ Reciclagem

Esta técnica tem sido usada em muitos aterros devido a ser uma das opções disponíveis mais baratas. Segundo o artigo de revisão efectuado por Abbas *et al*, 2009, alguns autores apontam benefícios nesta técnica, destacando-se o facto do aumento da recirculação de lixiviado aumentar o teor de humidade num sistema de reactor controlado e promover a distribuição de nutrientes e enzimas. Assim, a recirculação de lixiviados não só aumenta a qualidade do lixiviado, como diminui o tempo necessário de estabilização de várias décadas para 2 a 3 anos [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

- **Tratamento combinado com esgoto doméstico**

Este método era usado há alguns anos por ser de fácil manutenção e baixo custo de operação. Um argumento a favor deste tratamento alternativo é não ser necessário adicionar azoto e fósforo, visto que o primeiro se encontra no lixiviado e o segundo no esgoto doméstico. Contudo, esta opção tem sido muito questionada devido à presença nos lixiviados de compostos orgânicos inibidores com baixa biodegradabilidade e metais pesados, que podem reduzir a eficiência deste tratamento.

De acordo com a sinopse efectuada por Abbas *et al*, (2009), os estudos publicados relativamente a este tratamento não são muitos, mas alguns autores afirmam que utilizando um reactor descontínuo sequencial (SBR) e uma relação esgoto lixiviado de 9:1, são obtidas remoções de BOD e de azoto, respectivamente, de 95% e de 50%. Estes autores também referiram que a redução de COD e  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  diminui com o aumento da relação lixiviado/ esgoto doméstico [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

## **Biodegradação**

A degradação biológica é, frequentemente, usada no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, reduzindo efectivamente valores de BOD altos, embora não seja inteiramente eficiente na degradação de fracções de alto peso molecular e na descoloração [Moraes and Bertazzoli, 2005; Atmaca, 2009]. Contudo, o processo é sensível para cargas orgânicas variáveis e taxas de fluido diferentes [Moraes and Bertazzoli, 2005].

- **Processos aeróbios**

Estes processos baseiam-se no crescimento da biomassa suspensa, tal como, lagoas arejadas, processos convencionais de lamas activadas e reactores descontínuos sequenciais (SBR), processos que têm sido estudados e adoptados. O método das lagoas arejadas tem sido visto como um método efectivo e de baixo custo para remover compostos patogénicos e matéria orgânica e inorgânica. Também tem a seu favor o baixo custo de operação e manutenção, o que fez com que este processo se tornasse popular para o tratamento de águas residuais, principalmente nos países em desenvolvimento. Devido às exigências rigorosas impostas, este tratamento não pode ser uma opção satisfatória para o tratamento de lixiviados apesar das suas vantagens [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

O processo de lamas activadas é muito aplicado no tratamento de águas residuais domésticas ou para o co-tratamento de lixiviados. Contudo, nas últimas décadas, este tratamento tem-se mostrado inadequado para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Apesar do processo ser eficiente

na remoção do conteúdo de carbono orgânico, dos nutrientes e da amónia, foram encontradas muitas desvantagens, de entre as quais se destacam [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009]:

- Sedimentação de lamas insuficiente e necessidade de maior tempo de arejamento;
- Produção de lodo em excesso;
- Inibição microbiana devido à alta resistência do azoto amoniacal.

Na literatura encontram-se poucos trabalhos relativos ao processo de lamas activadas aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Quanto ao SBR, este é idealmente adequado para processos de nitrificação / desnitrificação, uma vez que prevê um regime de funcionamento compatível com a oxidação do carbono orgânico e nitrificação.

Devido a problemas do volume de lamas ou a separação inadequada nos sistemas aeróbios convencionais, têm surgido alguns processos aeróbios inovadores, chamados sistemas de crescimento de biomassa acoplados, usando biofilmes. Estes sistemas têm a vantagem de não perderem biomassa activa [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

#### o Processos anaeróbios

Este tratamento é adequado para tratar efluentes com elevada carga orgânica, como os lixiviados jovens. Contrariamente aos processos aeróbios, a digestão anaeróbia conserva a energia e produz poucos sólidos, embora as velocidades de reacção sejam baixas. Além disso, com o metano produzido é possível aquecer o digestor, que funciona normalmente a 35 °C.

Segundo Abbas *et al* (2009), usando um tanque anaeróbio à escala de laboratório foram obtidas remoções de COD de 80 a 90% e de aproximadamente 55%, para ensaios realizados respectivamente à temperatura de 35 °C e à temperatura ambiente [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009]. O mesmo autor também refere que alguns estudos realizados com SBR mostraram um comportamento aceitável. Este sistema tem a capacidade de captar e reduzir os sólidos orgânicos num reservatório, eliminando a necessidade de usar um clarificador.

O tratamento biológico de lixiviados de aterros sanitários está a atrair cada vez mais atenção devido às suas vantagens, que incluem a variedade de fontes e a facilidade e rapidez com que podem ser cultivados e produzidos. Além disso, os microrganismos são muito adaptáveis ao ambiente e às condições existentes, tornando-os adequados para o tratamento de diversos efluentes [Zhao *et al*, 2010a]. Contudo, este método pode ser apenas aplicado ao tratamento de lixiviados novos, pois a concentração de metais pesados e a baixa biodegradabilidade de outros tipos de constituintes impede a sua eficácia [TSAI *et al*, 1997; Zhao *et al*, 2010a].

## Métodos Físicos e Químicos

Os métodos físico-químicos são usados simultaneamente com o método biológico, sobretudo para aumentar a eficiência do tratamento ou torná-lo possível, quando o processo de oxidação biológica é dificultado pela presença de materiais biorefractários. Estes processos são também usados sobretudo como pré-tratamento [INR, 2002; Deng and Englehardt, 2007].

### ○ Adsorção

A adsorção é um método frequentemente empregue para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes de lixiviados de aterros sanitários [Bashir *et al*, 2009]. Este processo é usado como uma etapa do processo físico-químico- biológico, integrado ou, simultaneamente, com o processo biológico. O adsorvente mais usado é o carvão activado em pó (PAC) ou granular. Outros materiais têm sido testados como adsorventes, dando desempenhos de tratamento muito próximos aos obtidos com carvão activado. A adsorção com carbono permite remoções de 50 a 70% tanto para a COD como para o azoto amoniacal [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

### ○ Air Stripping

É o método mais usado para remover concentrações elevadas de azoto amoniacal, vulgarmente encontradas em lixiviados de aterros sanitários. Para este método ser eficaz devem ser usados valores de pH elevados e a fase gasosa contaminada deve ser tratada com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou ácido clorídrico (HCl) [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

Apesar das espantosas remoções alcançadas, de acordo com o descrito por Abbas *et al* (2009) existe uma grande preocupação em relação a este processo que é a libertação de  $NH_3$  para a atmosfera. Este facto pode causar grave poluição do ar, visto o amoníaco não poder ser adequadamente absorvido com  $H_2SO_4$  ou HCl [Abbas *et al*, 2009].

### ○ Coagulação / Flocculação

A coagulação/ flocculação tem sido utilizada para a remoção de COD, cor, turbidez e sólidos suspensos dos lixiviados de aterros sanitários [Bashir *et al*, 2009]. Este método é muito utilizado como um pré-tratamento antes das etapas de osmose inversa ou biológicas, ou como uma etapa de polimento final do tratamento, de modo a retirar a matéria orgânica não biodegradável. O sulfato de alumínio, o sulfato ferroso, o cloreto férrico e o sulfato-cloro-férrico eram vulgarmente usados como coagulantes. Recentemente, alguns autores têm estudado a aplicação de bioflocculantes em comparação com os coagulantes inorgânicos tradicionais. Segundo Abbas *et al* (2009), vários estudos têm sido relatados sobre a aplicação deste método para o tratamento de lixiviados de aterros

sanitários, visando a optimização de processos, ou seja, a selecção do coagulante mais adequado, a identificação das melhores condições experimentais e a avaliação do efeito do pH. A combinação de coagulantes ou a adição de floculantes em conjunto com biofloculantes pode aumentar a taxa de sedimentação. O grande problema deste tratamento é o volume de lamas produzido e o aumento da concentração de alumínio ou ferro na fase líquida [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

- **Flutuação**

Durante muitos anos, a flutuação foi muito usada e focada na redução de colóides, iões, macromoléculas, microrganismos e fibras. No entanto, até hoje, poucos são os estudos dedicados à aplicação da flutuação para o tratamento de lixiviados [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

- **Oxidação química**

Este método é frequentemente estudado para tratar efluentes que contêm compostos refractários, como os lixiviados de aterros sanitários. Tem-se verificado um crescente interesse nos processos de oxidação avançada (AOP). Estes AOP têm como principal objectivo melhorar a eficiência da oxidação química através do aumento da produção de radicais hidroxilo (OH<sup>·</sup>). Muitos destes processos, exceptuando a ozonização, usam uma combinação de oxidantes fortes, tais como, O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, irradiação (ultravioleta (UV), ultrasons (US) ou feixe de electrões (FE)) e catalisadores (iões metálicos de transição ou fotocatalisadores) [Abbas *et al*, 2009]. Os processos Fenton, electro-Fenton, foto-Fenton e a oxidação electroquímica, também encarados como AOP, têm sido aplicados para remover compostos orgânicos refractários dos lixiviados [Umar *et al*, 2010].

Os tratamentos com FE e fotocatalisadores têm sido aplicados principalmente para degradar substâncias húmicas [Abbas *et al*, 2009].

Apesar das boas remoções de COD encontradas, os AOP possuem inconvenientes que são consumos elevados de energia eléctrica para os dispositivos (ozonizadores, lâmpadas UV, etc.) e a necessidade de doses elevadas de oxidante para ocorrer a mineralização completa dos poluentes. Estes inconvenientes fazem com que os custos de tratamento sejam elevados, tornando o processo economicamente dispendioso.

- **Precipitação química**

A utilização deste método nos lixiviados faz-se como pré-tratamento, de modo a remover teores de azoto amoniacal elevados, pois, segundo um estudo realizado por alguns investigadores, no processo de lamas activadas convencional, a remoção de COD diminui de 95% para 79% quando a concentração de azoto amoniacal no efluente aumenta de 50 para 800 mg L<sup>-1</sup> (resultados descritos no artigo de revisão efectuado por Abbas *et al*, 2009).

- **Troca Iónica**

A troca iónica é uma troca reversível de iões, entre uma fase sólida e uma fase líquida, não havendo uma mudança permanente na estrutura do sólido. Este tratamento remove eficazmente vestígios de metais de forma a cumprir os padrões legais. Antes de se utilizar este tratamento nos lixiviados, os efluentes devem ser submetidos a um tratamento biológico. Apesar da troca iónica não ser comumente empregue para o tratamento de lixiviados, recebeu uma especial atenção na Alemanha para a remoção de compostos não biodegradáveis que contêm substâncias húmicas [Abbas *et al*, 2009; Bashir *et al*, 2009]. Este tratamento não é muito empregue devido ao seu elevado custo operacional e também por ser necessário um pré tratamento para remoção dos sólidos suspensos.

## Tratamentos por membranas

- **Microfiltração**

A MF é um processo de baixa pressão e de fluxo cruzado para remover partículas coloidais e em suspensão com dimensões na ordem dos 0,05 a 10 µm [Abbas *et al*, 2009]. No caso dos lixiviados, este método não pode ser usado sozinho, sendo usado como um pré-tratamento para outro processo de membranas ou combinado com tratamentos químicos [Renou *et al*, 2008; Abbas *et al*, 2009].

- **Ultrafiltração**

A UF é um processo de fraccionamento selectivo utilizando pressões até 10 bar [Abbas *et al*, 2009]. É eficiente na eliminação de macromoléculas e partículas, mas é fortemente dependente do material de construção da membrana. A UF pode ser usada como uma ferramenta para fraccionar a matéria orgânica e, assim, avaliar a massa molecular preponderante do lixiviado. Também é possível realizar testes com permeados da membrana, que podem dar informação sobre os compostos recalcitrantes e a toxicidade das fracções permeadas.

- **Nanofiltração**

A NF oferece uma abordagem versátil para atingir os vários objectivos da qualidade da água, tais como, controle de contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbianos. Este processo tem a capacidade de remover partículas com peso molecular superior a 300 Da.

A nanofiltração produz permeados de alta qualidade e opera a baixas pressões quando comparada com a osmose inversa, o que resulta em baixos custos operacionais [Chaudari and Murthy, 2010].

A alta taxa de rejeição de iões sulfato e matéria orgânica dissolvida, juntamente com a baixa rejeição de cloretos e sódios, reduz o volume de concentrado. Apesar disto, o sucesso da aplicação desta técnica requer um controlo eficiente das incrustações da membrana [Renou *et al*, 2008; Abbas

*et al*, 2009]. Este método foi usado por Chaudhari and Murthy (2010) para tratar lixiviados de aterros sanitários.

- o **Osmose Inversa**

A OI é uma técnica que utiliza altas pressões e tem a capacidade de concentrar todos os sólidos dissolvidos e suspensos [Renou *et al*, 2008]. Pode ser usada para a remoção de metais pesados, materiais coloidais em suspensão e sólidos dissolvidos nos lixiviados [Bashir *et al*, 2009]. Este método parece ser um dos métodos mais promissores e eficientes entre os novos processos para o tratamento de lixiviados [Urtiaga *et al*, 2009].

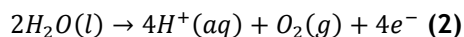
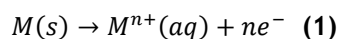
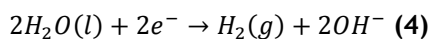
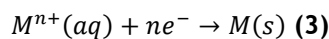
## 2.4.2 Tratamentos Electroquímicos

A tecnologia electroquímica oferece um meio de controlo de poluição eficiente, que tem sofrido um rápido desenvolvimento nas duas últimas décadas. Esta tecnologia tem sido investigada para aplicações no tratamento de lixiviados [Zaho *et al*, 2010b]. Alguns dos métodos electroquímicos estudados são: a oxidação electroquímica [Comninellis and Chen, 1994; Chiang *et al*, 1995; Tsai *et al*, 1997; Cossu *et al*, 1998; Lei *et al*, 2000; Ilhara *et al*, 2004; Cabeza *et al*, 2007a; Cabeza *et al*, 2007b; Deng and Englehardt, 2007; Chu *et al*, 2008; Anglada *et al*, 2009; Bashir *et al*, 2009; Enache *et al*, 2009; Urtiaga *et al*, 2009; Anglada *et al*, 2010a; Zhao *et al*, 2010a], os processos Electro-Fenton [Lin *et al*, 2000; Zhang *et al*, 2006; Atmaca, 2009; Mohajeri *et al*, 2010; Umar *et al*, 2010] e a electrocoagulação [Tsai *et al*, 1997; Ilhara *et al*, 2004; Mollah *et al*, 2004; Ilhan *et al*, 2008; Labanowski *et al*, 2010].

Os benefícios das técnicas electroquímicas são: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, selectividade, receptividade à automação e custo reduzido [Mollah *et al*, 2004].

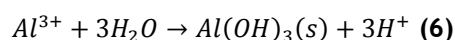
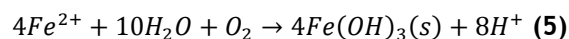
### Electrocoagulação/ Electroflutuação

A electrocoagulação (EC) é um método simples e eficiente para a remoção da carga orgânica [Chen, 2004; Ilhan *et al*, 2008]. É caracterizado pela facilidade de operação e equipamento simples, constituído por um ânodo, um cátodo e um reactor. Quando se aplica uma diferença de potencial entre os eléctrodos, usando uma fonte de corrente externa, o ânodo sofre oxidação, enquanto no cátodo se dão reduções, que podem resumir-se à deposição reductiva de elementos metálicos [Liu *et al*, 2010]. As reacções electroquímicas com o metal M como ânodo podem ser resumidas do seguinte modo (eq. 1 a 4) [Mollah *et al*, 2004; Martínez-Huitle *et al*, 2009; Liu *et al*, 2010]:

Ânodo:Cátodo:

O OH<sup>-</sup> produzido no cátodo causa um aumento de pH durante a electrólise [Martínez-Huitle and Brillas, 2009].

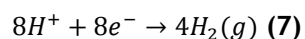
Os metais mais usados como ânodos são, geralmente, o ferro e o alumínio, sendo produzidos os iões Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup>, que imediatamente se hidrolisam a ferro polimérico ou hidróxido de alumínio na presença de O<sub>2</sub> [Martínez-Huitle Brillas, 2009; Liu *et al*, 2010], de acordo com a equação 5 e 6. Estes compostos possuem uma forte afinidade para partículas dispersas [Liu *et al*, 2010], sendo, por isso, excelentes agentes coagulantes [Mollah *et al*, 2004; Liu *et al*, 2010].



Dependendo das condições usadas, são inúmeros os complexos que se podem formar via reacções de hidrólise e polimerização de Al<sup>3+</sup> dissolvido electroquimicamente. Alguns destes complexos são Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al(OH)<sub>3</sub> e Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> [Veli *et al*, 2008; Liu *et al*, 2010].

Quando se utilizam ânodos de ferro podem ser formados os complexos FeOH<sup>+</sup> e Fe(OH)<sub>2</sub> [Ilhan *et al*, 2008; Veli *et al*, 2008]. Segundo Martínez-Huitle and Brillas (2009), o Fe(OH)<sub>2</sub> forma-se quando o pH é superior a 5,5.

Os protões produzidos nesta reacção podem ser directamente reduzidos a H<sub>2</sub> gasoso no cátodo, segundo a reacção 7 [Ilhan *et al*, 2008; Martínez-Huitle and Brillas, 2009].



Em meio ácido, a pH inferior a 5, é dissolvida uma quantidade de ânodo de ferro maior do que a esperada pela lei de Faraday, devido ao ataque químico de protões [Martínez-Huitle *et al*, 2009].

O processo de electrocoagulação está intrinsecamente associado à electroflutuação, visto bolhas de hidrogénio e oxigénio serem produzidas no cátodo e no ânodo, respectivamente [Mollah *et al*, 2004].

Comparando a electrocoagulação com a coagulação química (CQ), verifica-se que em ambas ocorre o mesmo fenómeno, ou seja, as partículas carregadas na suspensão coloidal são neutralizadas pela mútua colisão com iões de hidróxidos metálicos e são aglomerados, seguindo-se a sedimentação ou flutuação [Liu *et al*, 2010].

Algumas vantagens da EC relativamente à CQ são [Liu *et al*, 2010]:

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

As grandes desvantagens da EC são [Martínez-Huitle *et al*, 2009]:

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

Na figura 2.2 encontra-se o mecanismo de electrocoagulação/ electroflutuação.

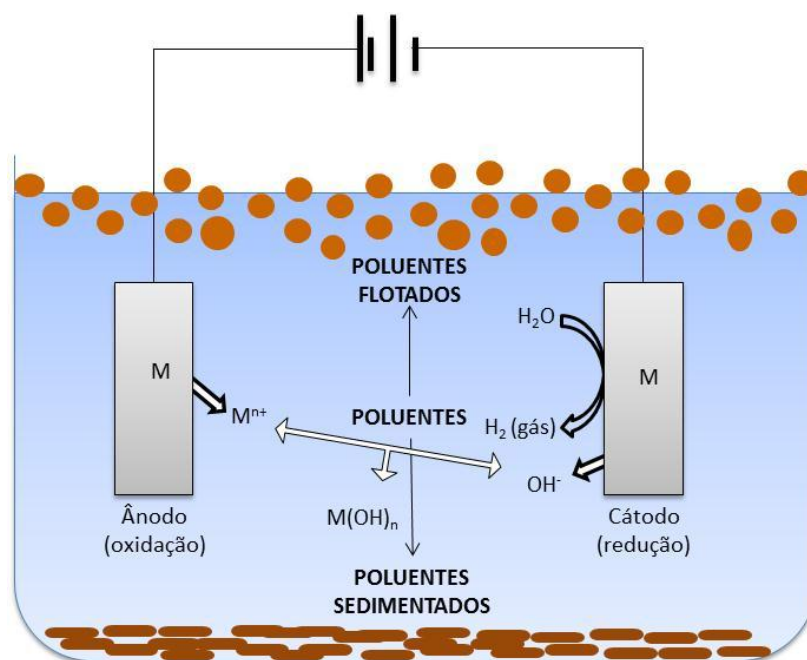


Figura 2.2 - Diagrama esquemático da electrocoagulação com respectivas reacções [Adaptada de Liu *et al*, 2010].

## Oxidação electroquímica

O processo de oxidação electroquímica, também chamado “processo de incineração electroquímica”, é particularmente atraente porque os electrões oferecem um produto versátil, eficiente, limpo, uma tecnologia de baixo custo e de fácil automação. Até agora, o tratamento de oxidação electroquímica foi aplicado com sucesso na descontaminação oxidativa tanto dos efluentes sintéticos como reais, incluindo águas residuais de curtumes e têxteis, corantes sintéticos, pesticidas e lixiviados de aterros sanitários [Panizza *et al*, 2010].

Devido à sua eficácia e facilidade de operação, o processo de oxidação electroquímica recebeu uma atenção significativa no tratamento de águas residuais [Zhao *et al*, 2010a].

Entre os AOP estudados, a oxidação electroquímica destaca-se pela sua robustez, versatilidade, receptividade à automação e à sua pouca ou nenhuma necessidade de adição de reagentes químicos [Jiménez *et al*, 2002; Anglada *et al*, 2010a].

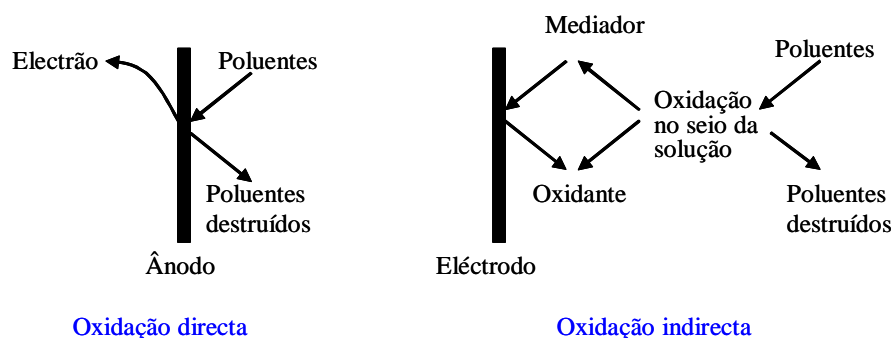
Este método possui a vantagem de oxidar completamente os poluentes orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  [Deng and Englehardt, 2007] ou, em alternativa, de os transformar em compostos que possam ser biodegradados mais facilmente [Cabeza *et al*, 2007b]. As desvantagens, deste processo são o elevado consumo de energia e a possível formação de compostos orgânicos clorados [Deng and Englehardt, 2007].

Este processo demonstrou a sua eficácia para a destruição de uma vasta gama de poluentes refractários, e também para a remoção da cor [Bashir *et al*, 2009]. Os resultados demonstraram que, sob condições apropriadas, a oxidação electroquímica pode eliminar significativamente os contaminantes orgânicos, a amónia e a cor do lixiviado. Contudo, a formação de subprodutos indesejáveis resultantes da oxidação, tais como, aniões nitrato e compostos orgânicos clorados tem sido detectada [Cabeza *et al*, 2007b].

A oxidação electroquímica de poluentes pode ocorrer através de dois mecanismos de oxidação diferentes [Anglada *et al*, 2009; Zhang *et al*, 2011], como mostra a figura 2.3:

- Oxidação anódica directa, onde os poluentes são destruídos na superfície do ânodo.
- Oxidação indirecta, onde um mediador ( $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{OH}^-$  e outros) é produzido electroquimicamente para realizar a oxidação.

Durante a electro-oxidação de efluentes aquosos, estes dois mecanismos podem coexistir [Anglada *et al*, 2009].

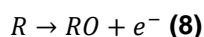


**Figura 2.3** - Eliminação de poluentes por oxidação indirecta e directa.  
Adaptada de [Deng and Englehardt, 2007].

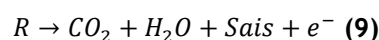
### Oxidação Directa

Neste processo de oxidação, os poluentes são destruídos na superfície do ânodo, e pode ser realizada por duas vias diferentes [Deng and Englehardt, 2007; Anglada *et al*, 2009]:

**Conversão Electroquímica** - Os compostos orgânicos são apenas parcialmente oxidados, sendo necessário um tratamento subsequente.



**Combustão Electroquímica** - Os compostos orgânicos são transformados em água, dióxido de carbono e outros componentes inorgânicos:

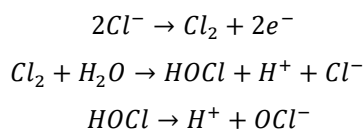


Consequentemente, a eficiência do processo electroquímico dependerá da relação entre a transferência de massa do substrato e a transferência de electrões na superfície do eléctrodo. A taxa de transferência de electrões é determinada pela actividade do eléctrodo e a densidade de corrente [Anglada *et al*, 2009].

### Oxidação Indirecta

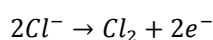
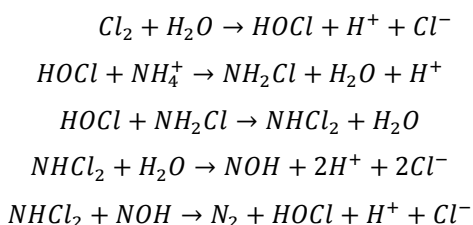
Durante a oxidação indirecta, um agente oxidante forte é electrogerado na superfície do ânodo e, em seguida, destrói os poluentes na solução [Deng and Englehardt, 2007, Anglada *et al*, 2009]. O agente oxidante mais comum é o cloro, que é formado pela oxidação de cloreto no ânodo. Embora o papel de cloro activo na oxidação de poluentes orgânicos não seja claro, a oxidação da amónia é geralmente reconhecida como ocorrendo através deste mecanismo. O uso extensivo de cloro activo é devido à presença ubíqua de cloreto em águas residuais e a sua acção é bastante eficaz. Outros oxidantes comuns que podem ser produzidos electroquimicamente são o peróxido de hidrogénio, ácido peroxidissulfúrico ( $H_2S_2O_8$ ) e ozono. Os mediadores metálicos catalíticos ( $Ag^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , etc.) também são utilizados para a geração de radicais hidroxilo, como ocorre no sistema eletro-Fenton. No entanto, o uso de iões metálicos pode resultar num efluente com maior toxicidade do que o efluente inicial. Assim, esta abordagem exige uma etapa de separação para a recuperação das espécies metálicas [Anglada *et al*, 2009].

Foi referido que os contaminantes no lixiviado são primeiro destruídos via oxidação indirecta por oxidantes fortes, como o hipoclorito, produzido por oxidação anódica do cloreto que existe originalmente ou é introduzido no lixiviado [Zhang *et al*, 2011] (ver esquema 2.1):

**Esquema 2.1** - Reacções de formação do hipoclorito.

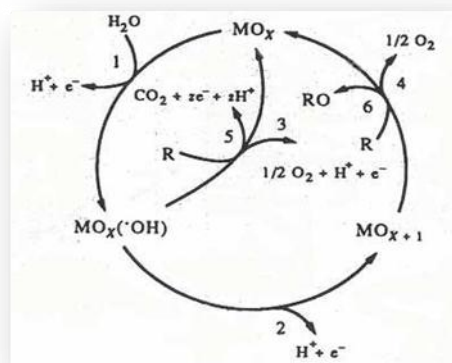
Durante a electro-oxidação em soluções que contenham cloretos, ou às quais este anião tenha sido adicionado, a eliminação de poluentes pode ser principalmente devido à oxidação indirecta, isto porque pela oxidação anódica de cloretos se forma cloro/hipoclorito, que vai actuar como oxidante indirecto, ainda que alguns poluentes possam ser adsorvidos na superfície do ânodo e aí electrodegradados directamente [Deng and Englehardt, 2007; Zhang *et al*, 2011].

A degradação da amónia beneficia com a electrogeração de espécies oxidantes no ânodo. Durante a electrólise de lixiviados em ânodos de óxido metálicos, a amónia é removida no seio da solução com a electrogeração de cloro/hipoclorito. Numa sucessão de oxidações, a amónia é oxidada a  $NH_2Cl$ ,  $NHCl_2$ ,  $NOH$  e, por fim,  $N_2$  [Ihara *et al*, 2004; Cabeza *et al*, 2007a] (ver esquema 2.2).

Reacção anódicaReacção no seio da solução**Esquema 2.2** - Reacções anódicas e catódicas que levam à eliminação de amónia na presença de cloreto.

No estudo realizado por A. Cabeza e outros (2007), concluiu-se que a amónia, em condições alcalinas, se oxida a nitrato. O nitrato é um ião estável, solúvel e poluente. A diminuição da concentração de nitrato pode ser efectuada pela combinação da oxidação electroquímica com a troca iónica: na primeira etapa ocorre a diminuição de COD e da amónia e, na segunda etapa, observa-se uma diminuição dos nitratos [Cabeza *et al*, 2007b].

Na figura 2.4 encontram-se as possíveis reacções de conversão/combustão de compostos orgânicos que podem ocorrer à superfície de um ânodo, recorrendo sempre à formação de radicais hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) [Comninellis, 1994].



**Figura 2.4** - Esquema geral da conversão/combustão de compostos orgânicos e evolução de oxigénio em eléctrodos de óxidos metálicos ( $\text{MO}_x$ ). A via (1) indica a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}$ , com a formação de radicais hidroxilo; (2) a incorporação do oxigénio na estrutura do óxido; (3) a formação de oxigénio molecular a partir de dois radicais hidroxilo; (4) formação de oxigénio a partir de dois ( $\text{MO}_{x+1}$ ); (5) combustão do composto orgânico (R), por reacção com radicais hidroxilo; (6) conversão de R por reacção com ( $\text{MO}_{x+1}$ ) [Comninellis, 1994].

No estudo efectuado por Chu *et al*, (2008) é sugerido que a oxidação electroquímica utilizando ferro pode ser promissora para o tratamento de lixiviados, pois, no estudo realizado por estes autores, a presença do ião ferro aumentou significativamente a eficiência de remoção com um baixo consumo de energia.

Embora os métodos electroquímicos tenham sido aplicados com sucesso no tratamento de lixiviados, são bastante dispendiosos quando comparados com os métodos biológicos. Frequentemente, a oxidação electroquímica não é considerada como um tratamento completo para os lixiviados, mas sim como uma etapa de polimento num processo combinado ou como uma unidade auxiliar em situações de emergência [Zhang *et al*, 2011].

## Electro-Fenton

No processo Electro-Fenton, o processo Fenton e a electrocoagulação são combinados [Zhang *et al*, 2006; Atmaca, 2009; Umar *et al*, 2010] para aumentar a biodegradabilidade de compostos orgânicos presentes em altas concentrações nas águas residuais. Um aumento substancial no poder de oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre na presença do processo Fenton assistido electroquimicamente, sendo este

processo constituído pelos passos de oxidação, neutralização, floculação e sedimentação. A produção reforçada de radicais hidroxilo na presença de electricidade assegura consideravelmente o aumento da remoção de poluentes. Este processo tem duas configurações diferentes. Na primeira, os reagentes de Fenton são adicionados ao reactor da parte exterior, sendo usados como ânodo eléctrodos inertes com alta actividade catalítica, enquanto na segunda configuração, só o peróxido de hidrogénio é adicionado do lado exterior e o  $\text{Fe}^{2+}$  é fornecido pelos ânodos sacrificiais de ferro [Atmaca, 2009].

Os iões ferro são consumidos mais rapidamente do que se formam, sendo por isso necessário adicionar ferro para continuar a haver produção de radicais hidroxilo [Zhang *et al*, 2006]. Os estudos do método electro-Fenton são feitos de diversos modos, tais como [Zhang *et al*, 2006]:

- 1- O ião ferro é aplicado externamente, e tanto o peróxido de hidrogénio como o ião ferro são gerados simultaneamente no cátodo, mas focando-se primeiro no peróxido de hidrogénio;
- 2- O peróxido de hidrogénio é aplicado externamente enquanto um ânodo consumível é usado como fonte de ferro;
- 3- O peróxido de hidrogénio é aplicado externamente e o ião ferroso é electrogerado pela redução do ião férrico ou da lama de hidróxido de ferro;
- 4- O ião ferroso e o peróxido de hidrogénio são electrogerados, o primeiro num ânodo consumível de ferro e o segundo no cátodo, através da redução do oxigénio molecular a  $\text{O}^{2-}$ .

O processo Electro-Fenton tem sido menos aplicado ao tratamento de lixiviados do que o processo Fenton convencional [Umar *et al*, 2010].

## 2.5 Oxidação Anódica com o Diamante Dopado com Boro

A oxidação electroquímica com o ânodo de diamante dopado com boro (BDD) tem recebido especial atenção nos últimos anos, porque apresenta elevadas eficiências de tratamento [Anglada *et al*, 2010b].

O diamante possui propriedades únicas tais como: inércia química, extrema dureza e condutividade térmica e baixo coeficiente de fricção. Não pode ser usado como material de eléctrodo. Contudo, se for dopado com boro, aumentará a condutividade e a reactividade em relação à transferência de electrões [Luong *et al*, 2009]. O boro age como aceitador de electrões devido ao défice de electrões da sua camada externa, dando assim propriedades semicondutoras ao eléctrodo [Enache *et al*, 2009]

O BDD tem um excelente desempenho electroquímico e as espécies activas electroquimicamente não são adsorvidas na sua superfície, dando lugar a um mecanismo de oxidação indirecta [Enache *et al*, 2009].

O estudo da produção electroquímica de radicais hidroxilo pelo BDD tem sido bastante relatado, isto porque os radicais hidroxilo são extremamente reactivos e causam degradação oxidativa. Logo, a caracterização dos radicais gerados em diferentes meios electrolíticos é importante para explicar e avaliar os mecanismos de interacção e degradação electroquímica dos compostos orgânicos e inorgânicos [Enache *et al*, 2009].

O eléctrodo de BDD tem provado ser eficiente na degradação de poluentes como compostos fenólicos, ácido oxálico, ácido clorânico, surfactantes, herbicidas e corantes. Recentemente, um estudo à escala piloto com ânodo BDD foi realizado em lixiviados de aterros sanitários. No entanto, uma desvantagem deste ânodo é ser relativamente frágil e caro para a indústria de tratamento de águas residuais [Zhang *et al*, 2011].

A oxidação pode ser controlada pela difusão de poluentes relativamente à superfície do eléctrodo, onde os radicais hidroxilo são produzidos, e a eficiência da corrente é favorecida pelo elevado coeficiente de transferência de massa, alta concentração de compostos orgânicos e baixa densidade de corrente. Quando a electrólise se realiza sob condições óptimas e sem limitação da difusão, a eficiência da corrente aproxima-se de 100% [Pannizza, 2010].

De acordo com o modelo matemático que permite prever a evolução de COD e a eficiência da corrente com o tempo, durante a oxidação electroquímica com eléctrodos de BDD, a densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) pode ser estimada através do valor de COD, de acordo com a equação 9 [Pannizza and Cerisola, 2001]:

$$j_{lim}(t) = 4 \times F \times k_m \times COD(t) \quad (9)$$

onde:

$j_{lim}$  = densidade de corrente limite ( $A\ m^{-2}$ )

F = constante de Faraday ( $96485\ C\ mol^{-1}$ )

$K_m$  = coeficiente de transferência de massa ( $m\ s^{-1}$ )

COD (t) = carência química de oxigénio em função do tempo ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ )

Dependendo da corrente aplicada e trabalhando em condições galvanostáticas, são identificados dois regimes de operação [Pannizza and Cerisola, 2001]:

1.  $j_{\text{aplic.}} < j_{\text{lim}}$  : a electrólise ocorre sob corrente controlada, são formados compostos orgânicos intermediários durante a oxidação, a eficiência de corrente instantânea (ICE) é 100% e a COD diminui linearmente com o tempo.

2.  $j_{\text{aplic.}} > j_{\text{lim}}$  : a electrólise é dada sob controlo do transporte de massa e reacções secundárias, como por exemplo, a evolução do oxigénio ou a decomposição do electrólito, resultam numa diminuição da eficiência da corrente. Neste regime, a remoção de COD segue uma tendência exponencial devido à limitação da transferência de massa.

Em termos de custos de operação e de investimento, a oxidação anódica com o BDD pode competir de forma satisfatória com a oxidação de Fenton no tratamento de diversos resíduos [Anglada *et al*, 2010b]. Na tabela 2.2 encontram-se os resultados de alguns tratamentos electroquímicos combinados ou individuais.

**Tabela 2.2** - Resultados obtidos para a degradação de lixiviados utilizando vários métodos electroquímicos, combinados ou não.

Método	Condições	Resultados (% remoção)	Referências
Electrocoagulação + Separação magnética + Oxidação electroquímica	<u>Electrocoagulação</u> - eléctrodos de ferro <u>Oxidação electroquímica</u> - ânodo: Ti/PbO <sub>2</sub> ; cátodo: folhas de titânio	Dois primeiros processos - COD= 12% Oxidação electroquímica - COD= 96,6%	Ilhara <i>et al</i> , 2004
Electrocoagulação	Eléctrodos de Al-Cu e Fe-Cu; tempo= 20 minutos; ddp= 15 V	Al-Cu - TOC= 7,3% Fe-Cu - TOC= 4,7% COD= 30 - 50%	Tsai <i>et al</i> , 1997
Electrocoagulação	Eléctrodos de Ferro e alumínio tempo= 30 minutos $j=348 \text{ A m}^{-2}$	Ferro - COD=32% Alumínio - COD= 46%	Ilhan <i>et al</i> , 2008
Coagulação química + <u>Electro-Fenton</u> + SBR	<u>Coagulação química</u> - pH=5; cloreto polialumínio <u>Electro-Fenton</u> - eléctrodos: ferro; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 750 ppm; tempo= 30 minutos	1º processo - COD= 51% Abs > 50% 2º processo - COD=85% Abs= 100%	Lin <i>et al</i> , 2000
Electro-Fenton	$i= 2 \text{ A}$ ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe (II)= 12; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> > 0,4 mol L <sup>-1</sup>	COD= 87,2%	Zhang <i>et al</i> , 2006
Electro-Fenton	$i= 2 \text{ A}$ ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g L <sup>-1</sup> ; pH= 3 tempo = 20 minutos	COD= 72% Abs= 90% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 26%	Atmaca, 2009
Electro-Fenton	$j= 49 \text{ mA cm}^{-2}$ ; pH= 3; tempo= 43 minutos; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 1	COD= 94% Abs= 96%	Mohajeri <i>et al</i> , 2010
Oxidação electroquímica + Troca iónica	Ânodo: BDD; cátodo: aço (ambos circulares) $j= 900 \text{ A m}^{-2}$	COD= 79 - 96% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 97 - 99%	Cabeza <i>et al</i> , 2007b

**Tabela 2.2** - Resultados obtidos para a degradação de lixiviados utilizando vários métodos electroquímicos, combinados ou não (continuação).

Método	Condições	Resultados (% remoção)	Referências
Tratamento biológico + Oxidação de Fenton + Oxidação electroquímica	<u>Processo Fenton</u> - pH= 3-3,5; $H_2O_2/Fe^{2+}=3,3$ ; $[Fe^{2+}]=1 g L^{-1}$ <u>Oxidação electroquímica</u> - j= 450 mA m <sup>-2</sup> ; ânodo: BDD circular; cátodo: aço;	COD= > 99% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 99%	Urtiaga <i>et al</i> , 2009
Tratamento biológico + Oxidação electroquímica	i= 60 mA Ânodo: BDD; cátodo: titânio tempo= 4 horas A= 5 cm <sup>2</sup>	TOC= 98,3%	Zaho <i>et al</i> , 2010a
Oxidação electroquímica	j= 7,5 A dm <sup>-2</sup> ; ânodo: titânio revestido por óxidos de Sn-Pd-Ru; tempo = 4 horas	COD= 30,3% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 37,6%	Chiang <i>et al</i> , 1995
	j= 7,5 A dm <sup>-2</sup> ; ânodo: grafite; tempo = 4 horas	COD= 21% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 11%	
	j= 7,5 A dm <sup>-2</sup> ; ânodo: PbO <sub>2</sub> /Ti; tempo = 4 horas	COD= 27,4% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 33,1%	
Oxidação electroquímica	Eléctrodos de Al-Cu (ddp= 5 V) e Fe-Cu (ddp= 3 V); tempo= 20 minutos	Al-Cu - TOC= 98% Fe-Cu - TOC= 98,9%	Tsai <i>et al</i> , 1997
Oxidação electroquímica	j=116 mA cm <sup>-2</sup> Ânodo: titânio revestido com uma camada de óxido; cátodo: tubo de titânio tempo: 3 horas A= 0,18 m <sup>2</sup>	COD=73% TOC= 57% Abs= 86% BOD <sub>5</sub> = 71% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 49%	Moraes and Bertazzoli, 2005
Oxidação electroquímica	j= 30 - 90 mA cm <sup>-2</sup> ; [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N]= 480 - 2000 ppm; tempo < 6 horas ânodo: BDD; cátodo: aço	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 100%	Cabeza <i>et al</i> , 2007a
Oxidação electroquímica	j= 79,9 mA cm <sup>-2</sup> Ânodo e cátodo: grafite tempo= 4 horas	COD= 68% Abs= 84% BOD= 70%	Bashir <i>et al</i> , 2009
Oxidação electroquímica	j= 450 A cm <sup>-2</sup> Ânodo e cátodo: BDD em silício circular tempo= 8 horas A= 70 cm <sup>2</sup>	COD= 51% NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N= 34%	Anglada <i>et al</i> , 2010b

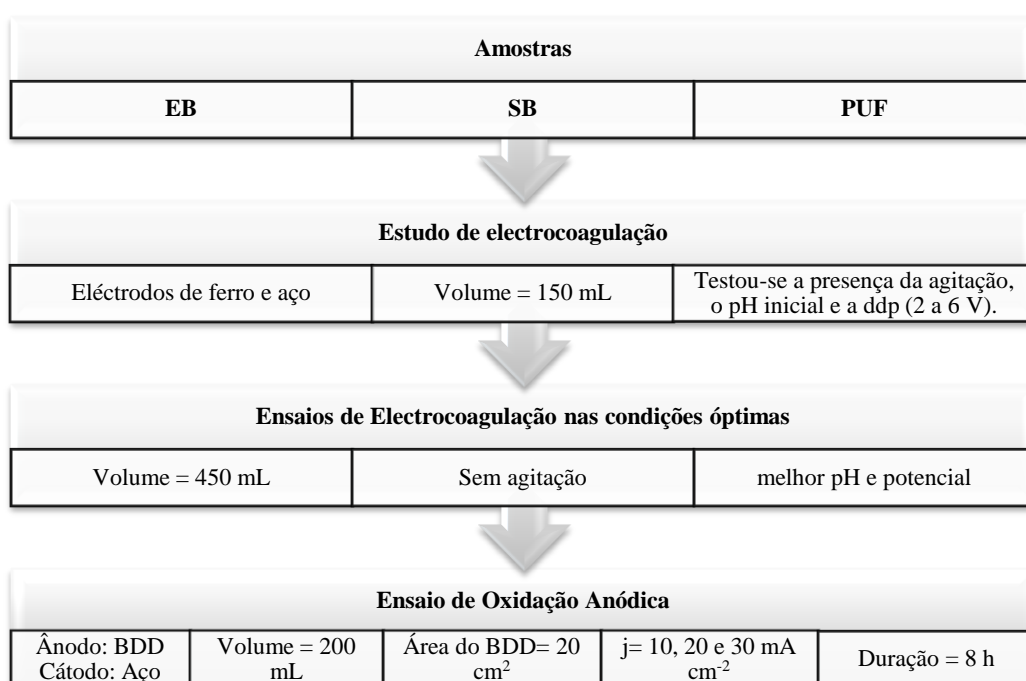
### 3 Materiais e Métodos

Neste estudo utilizaram-se amostras recolhidas em Julho e Novembro de 2010. Para as duas colheitas, analisaram-se três tipos de lixiviados, provenientes de diferentes locais. Um da Entrada do Biológico (EB), outro da Saída do Biológico (SB) e outro do Permeado da Ultrafiltração (PUF).

Os parâmetros analisados neste trabalho foram: a Carência Química de Oxigénio (COD), o Carbono Orgânico Total (TOC) ou Carbono Orgânico Dissolvido (DOC), o Azoto Total de Kjeldhal (TKN) e o Azoto Amoniacal Total (TAN), os Sólidos Dissolvidos (SD) e os Suspensos (SS) e realizaram-se espectros de absorvência na gama do Ultravioleta/ Visível.

O esquema de tratamento das amostras é o que a seguir se descreve.

#### Esquema de tratamento



Inicialmente, tanto nas amostras de Julho como nas de Novembro foram testadas diferentes diluições para determinar a COD, o carbono orgânico e para traçar os espectros de absorção, visto que os valores da amostra *tal qual* eram muito elevados.

A diluição para determinação do carbono orgânico foi realizada com os filtrados das amostras, devido à grande quantidade de partículas presentes neste tipo de amostras, que podiam interferir com os resultados. Como tal, o carbono orgânico quantificado foi o dissolvido, sendo assim mais correcto chamá-lo de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC). Na determinação dos DOC's das amostras

SB de Julho encontraram-se algumas irregularidades, de modo que, ao serem preparadas as diluições, se acidificaram as amostras com ácido clorídrico (HCl) com concentração de 1M.

Nas amostras de Novembro a determinação de DOC também foi realizada nos filtrados das amostras, mas, neste caso, acidificaram-se as amostras com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com uma concentração de 0,5 M. Nestas amostras utilizou-se este ácido em vez de ácido clorídrico, pois o ácido sulfúrico já tinha sido utilizado para acidificar as amostras para a electrocoagulação, e uma vez que o uso de cloretos pode levar, durante os ensaios de oxidação anódica, à formação de compostos organoclorados.

### 3.1 Reagentes

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados nos métodos de análise e nos ensaios de degradação.

Procedimento	Reagente/ Grau de pureza	Marca
Ensaio de electrocoagulação e acidificação de TOC's	Ácido Sulfúrico - 96%	PRONOLAB
	Ácido Clorídrico - 37%	PRONOLAB
	Hidróxido de Sódio - 98%	Panreac
COD	Dicromato de Potássio - 99%	Panreac
	Ácido Sulfúrico - 95-97%	Sigma - Aldrich
	Sulfato de Prata - 98,5%	Carlo Erba
	Sulfato de Mercúrio	Sigma - Aldrich
	Sulfato de amoníaco e ferro (II) hexahidratado - 99%	Fluka
	1,10 - fentanrolina monohidratada - 99,5%	Sigma - Aldrich
	Sulfato de ferro heptahidratado - 99,5%	Merck
	Hidróxido de Sódio - 98%	Panreac
Azoto amoniacal e total	Ácido Sulfúrico - 95-97%	Sigma - Aldrich
	Ácido Bórico - 99,8%	Merck
	Sulfato de potássio - 99,0%	Sigma - Aldrich
	Sulfato de cobre - 98%	Riedel - de Haen
	Tiosulfato de sódio - 99,5%	Merck
	Tetraborato de sódio pentahidratado - 99,5 - 105%	Sigma - Aldrich
	Vermelho de metilo	
	Azul de metileno	
Álcool etílico		

## 3.2 Electrocoagulação

Após a caracterização inicial das amostras, aplicou-se como tratamento electroquímico a electrocoagulação, com o objectivo de precipitar os sólidos existentes no lixiviados. Tanto para as amostras de Julho como Novembro, o tratamento foi realizado com ânodos consumíveis de ferro, com uma área de 21 cm<sup>2</sup>. Como cátodo usaram-se eléctrodos de aço, com área idêntica. Os ânodos usados foram analisados por Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS) de modo a verificar a composição mássica deles.

Para as amostras de Julho realizaram-se ensaios a pH natural, pH 9 e pH 12, com agitação (600 rpm) e sem agitação, aplicando diferenças de potencial (ddp) entre 2 e 6 V. Contudo, só se apresentam valores para todas as diferenças de potencial aplicadas em alguns ensaios com amostras do PUF, pois para nas amostra EB e SB o tratamento só se mostrou eficaz para ddp entre 4 e 6 V. O ânodo utilizado nestas amostras (a) tinha uma percentagem mássica de Ferro de 44 %.

Nas amostras de Novembro os ensaios realizaram-se a pH inicial natural, 4, 6 e 10, com agitação (600 rpm) e sem agitação, aplicando diferenças de potencial (ddp) entre 4 e 6 V.

Leram-se as diferentes intensidades de corrente (I) ao longo do tratamento e a variação nas massas dos eléctrodos também foi determinada. Para estas amostras, a percentagem de ferro no ânodo (b) era de 47 %.

Devido ao elevado valor inicial da COD nas amostras EB e SB, a precipitação da matéria em suspensão não foi tão eficaz, pelo que se realizou uma filtração a vácuo, com membranas de microfibra de vidro, às amostras resultantes do tratamento de electrocoagulação, para que as partículas existentes não interferissem com as determinações tanto de DOC como de COD.

De um modo geral, a electrocoagulação foi realizada com ânodos a e b e com agitação de 600 rpm. O agitador utilizado era um AGIMATIC - N. Os eléctrodos encontravam-se a 2,3 cm de distância. Utilizou-se uma fonte externa de alimentação (*Laboratory DC Power Supply, Modelo GPS 3030D*) para aplicar diferenças de potencial entre 2 e 6 V, para o tratamento preliminar. Cada ensaio foi realizado durante o tempo necessário até o aparecimento de flocos. Utilizou-se um volume total de 150 mL.

Na figura 3.1 encontra-se a representação esquemática da montagem usada neste tratamento.

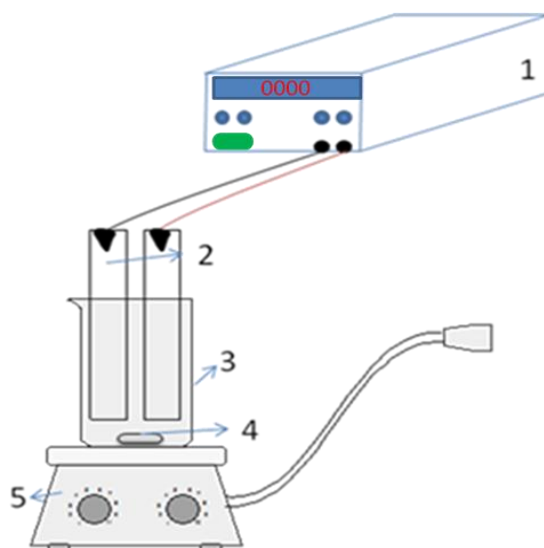


Figura 3.1- Montagem experimental usada no tratamento de electrocoagulação.

#### Legenda da figura 3.1

- 1 - Fonte de alimentação
- 2 - Eléctrodos de ferro
- 3 - Copo com lixiviado
- 4 - Agitador magnético
- 5 - Placa de agitação

### 3.3 Oxidação Anódica

O tratamento de oxidação anódica foi realizado utilizando um ânodo de BDD e um cátodo de aço. Ambos os eléctrodos tinham uma área de cerca de  $20 \text{ cm}^2$ . O volume de amostra utilizado foi de 200 mL. Todos os ensaios de oxidação anódica foram realizados com agitação a 600 rpm num agitador AGIMATIC - N. Utilizou-se uma fonte de alimentação *Laboratory DC Power Supply, Modelo GPS 3030D*.

#### • Amostras de Julho

A oxidação anódica foi aplicada à amostra proveniente do ensaio de electrocoagulação em que se tinham obtido os melhores resultados em termos dos parâmetros usados para medir a remoção da poluição. Realizaram-se ensaios às densidades de corrente de 10 e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

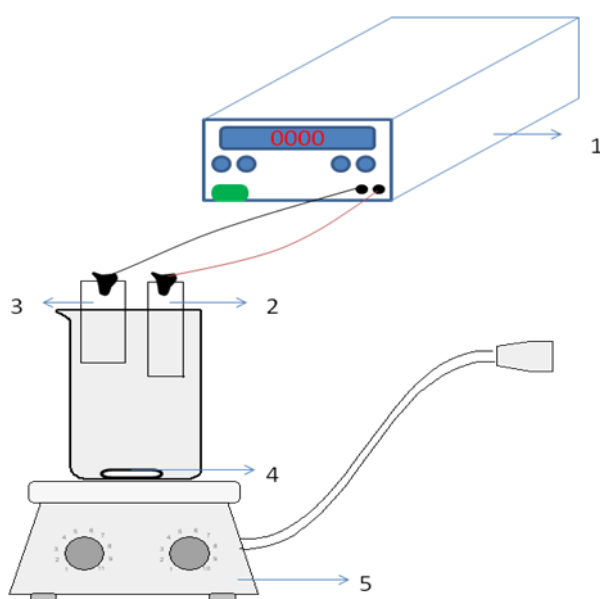
O tempo do tratamento foi de 8 horas para as amostras EB e SB, retirando-se amostras de hora em hora, e para a amostra PUF o tratamento foi realizado durante 24 horas, retirando-se amostras de duas em duas horas até às 8 horas de tratamento, e uma última às 24 horas.

- **Amostras de Novembro**

Nestas amostras, foram escolhidas duas condições experimentais diferentes de electrocoagulação, as que tinham dado melhores resultados, para posterior aplicação com o eléctrodo de BDD, tendo-se utilizado  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ . A densidade de corrente usada nesta experiência foi superior, pois dos ensaios anteriores tinha-se concluído que, mesmo aumentando a densidade de corrente, se mantinha o controlo cinético, necessário para uma eficiência de corrente elevada.

O tempo do tratamento foi de 8 horas para todas as amostras (EB, SB e PUF), retirando-se amostras de hora em hora.

Na figura 3.2 encontra-se o esquema da montagem experimental usada neste tratamento.



**Figura 3.2** - Esquema de montagem da oxidação electroquímica com o BDD.

**Legenda da figura 3.2**

- 1 - Fonte de alimentação
- 2 - Eléctrodo de aço
- 3 - Eléctrodo de BDD
- 4 - Magnet
- 5 - Agitador magnético

### 3.4 Parâmetros de controlo

Todas as determinações dos parâmetros de controlo foram realizadas de acordo com os métodos padrão [Clesceri *et al*, 1999]. No anexo 1, 2 e 3 encontram-se os procedimentos para as determinações dos sólidos suspensos e dissolvidos, do COD e do TOC, respectivamente.

- **Sólidos Suspensos e Dissolvidos**

Determinaram-se os sólidos suspensos e dissolvidos da amostra *tal qual* e após a electrocoagulação, para verificar a eficiência deste tratamento.

- **Carência Química de Oxigénio (COD)**

A COD foi determinada na amostra inicial e nas amostras após os tratamentos de electrocoagulação e oxidação anódica. A determinação foi pelo método titrimétrico em refluxo fechado.

O digestor usado foi um Spectroquant TR 420 e o titulador automático era da Metrohm, 876 Dosimar plus.

- **Carbono Orgânico Total (TOC)**

Determinou-se o TOC nas amostras iniciais e nas amostras após os tratamentos de EC e de oxidação anódica, usando o equipamento Total Organic Carbon Analyzer da Shimadzu, TOC-V CSH. O método usado para determinar este parâmetro foi o método da combustão a alta temperatura.

- **Espectros no UV - Visível**

Os espectros determinaram-se no espectrofotómetro UV-1800 da Shimadzu, nas amostras iniciais e nas amostras retiradas ao longo dos ensaios de oxidação anódica.

- **Azoto Total de Kjeldahl e Amoniacal**

Para o azoto total, as amostras foram digeridas num digestor da Gerhardt Kjeldatherm. A destilação tanto para o azoto total como para o amoniacal fez-se num Destilador Vapodest 20s também da Gerhardt.

A titulação foi efectuada no titulador automático 876 Dosimat plus da Metrohm.

O método titrimétrico foi o usado na determinação do azoto amoniacal. A determinação destes parâmetros foi feita seguindo o procedimento que se encontra no anexo 4.

- **Condutividade**

Mediu-se a condutividade das amostras após electrocoagulação num condutímetro Mettler Toledo.

- **pH**

Mediu-se o pH das amostras após electrocoagulação e após oxidação anódica no equipamento pH meter HI 931400.

- **Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS)**

A caracterização dos eléctrodos utilizados no tratamento de electrocoagulação foi feita por Espectroscopia de Dispersão de Energias foi efectuada utilizando um Microscópio Electrónico de Varrimento Hitachi, modelo S2700, acoplado a um detector de raios-X Oxford, modelo 60-74, com janela de Be, operando a um potencial de 20 KeV.

## 4 Resultados e Discussão

Este capítulo encontra-se dividido em três secções: nas duas primeiras, estão os resultados obtidos na electrocoagulação e oxidação anódica das amostras dos lixiviados recolhidos em Julho e em Novembro, e na última, encontram-se os resultados das análises do azoto amoniacal e do azoto orgânico total efectuadas a amostras recolhidas ao longo dos tratamentos electroquímicos efectuados.

### 4.1 Amostras de Julho de 2010

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos para os tratamentos efectuados às diferentes amostras do mês de Julho de 2010, nomeadamente, amostra *tal qual* e amostras recolhidas após o tratamento biológico e no permeado da ultrafiltração.

#### 4.1.1 Resultados da amostra *tal qual*

Os resultados de COD e DOC obtidos para as diluições escolhidas encontram-se na tabela 4.1, os resultados dos SD e SS na tabela 4.2 e as condutividades e os pH lidos para as amostras iniciais em estudo estão na tabela 4.3. Devido à grande complexidade da amostra, os erros relativos nas determinações de COD, DOC, SD e SS são muito elevados.

Tabela 4.1 - Resultados de COD e de DOC obtidos para as amostras *tal qual*.

Amostras	Diluição COD	COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Diluição DOC	DOC (mg L <sup>-1</sup> )
EB	1:25	12969		7364
SB	1:25	11720	1:200	2102
PUF	1:10	3443		1174

Tabela 4.2 - Resultados dos sólidos dissolvidos e suspensos para os lixiviados *tal qual*.

	SD / g L <sup>-1</sup>	$\overline{SD}$ / g L <sup>-1</sup>	Erro relativo - SD / %	SS / g L <sup>-1</sup>	$\overline{SS}$ / g L <sup>-1</sup>	Erro relativo - SS / %
EB	24,27	26,8±2,7	10	0,95	0,9±0,3	32
	25,60			1,35		
	30,60			0,80		
	26,60			0,65		
SB	17,20	19,5±2,3	12	5,20	5,7±0,8	14
	21,86			5,60		
	19,57			5,14		
				6,86		
PUF	18,25	17,4±1,2	7	0,37	0,4±0,1	26
	18,25			0,23		
	15,65			0,40		
	17,35			0,45		

**Tabela 4.3** - Valores de condutividade e de pH das amostras *tal qual*.

	Amostras Julho		
	EB	SB	PUF
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	31,4	26,2	25,9
pH	8,5	8,1	8,0

#### 4.1.2 Resultados para as amostras após electrocoagulação

Durante a filtração das amostras obtidas na electrocoagulação para as determinações de COD, DOC, SD e SS verificou-se uma redução de volume, provocada pelo tempo por vezes elevado das filtrações, pelo que houve necessidade de corrigir os valores de COD obtidos no filtrado para os valores da amostra de partida. Assim, quando se parte de x mL de amostra, que são filtrados, e se obtém y mL de filtrado, com um COD (y mL), o resultado final, COD (x mL), é dado por:

$$COD(x \text{ mL}) = \frac{y}{x} \times COD(y \text{ mL})$$

##### 4.1.2.1 ENTRADA DO BIOLÓGICO

As intensidades de correntes observadas ao longo dos ensaios de electrocoagulação e o tempo de duração desses ensaios encontram-se na tabela 4.4. Na tabela 4.5 apresentam-se os resultados dos parâmetros analisados para os ensaios realizados aos valores de pH natural, 9 e 12.

**Tabela 4.4 - Valores das intensidades de corrente lidos ao longo dos ensaios de electrocoagulação.**

pH Natural ( ≈ 8,5)						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,35	0,59	0,53	0,28	0,64	0,73
10	0,19	0,32	0,41	0,30	0,55	0,41
20	0,17	0,25	0,30	0,31 (22 minutos)	0,51	0,33
30	0,16	0,24 (37 minutos)	0,30		0,36	
40	0,16		0,29			
55	0,17					

pH 9						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,50	0,54	0,81	0,46	0,60	0,69
10	0,37	0,31			0,39	0,59
20	0,23	0,15	0,18	0,17	0,31	0,57
30	0,13		0,18	0,15	0,24	0,38
60	0,09	0,12			0,18	
90		0,13				

pH 12						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,31	0,41	0,50	0,54	0,60	0,85
10	0,24	0,26	0,14			0,15
20	0,17	0,12		0,11	0,15 (15 minutos)	
30	0,08	0,11		0,10		
60	0,08	0,9	0,13 (50 minutos)	0,10	0,11	0,15
90					0,10 (80 minutos)	

**Tabela 4.5 - Resultados dos ensaios de electrocoagulação a pH inicial natural, 9 e 12.**

pH Natural ( ≈ 8,5)						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	11869±349	12138±730	11287±70	11128±657	10765±332	11108±894
SS / g L <sup>-1</sup>	0,75±0,2	0,95±0,07	1±0,14	1,08±0,25	1,63±0,89	1,20±0,14
SD / g L <sup>-1</sup>	26,6±1,1	26,2±0,9	26,6±0,8	28,1±1,1	28,6±0,4	26,5±2,0
DOC / mg L <sup>-1</sup>	5232	4944	5388	5438	5900	5564
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	23,5	24,6	25,9	21,8	24,7	29,2
pH	9,7	9,7	9,7	9,8	9,8	9,8
Δm (cátodo) / g	0,0016	0,0023	0,0036	-0,0006	0,003	0,0052
Δm (ânodo) / g	-0,18	-0,19	-0,104	-0,136	-0,259	-0,212
Observações	Assim que acabou o ensaio sedimentaram logo pequenas partículas cinzentas.					
pH 9						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	11930±250	9020±305	11642±356	9399±30	11369±95	11696±963
SS / g L <sup>-1</sup>	1,10±0,1	1,28±0,03	1,27±0,2	1,20±0,1	0,90±0,3	0,90±0,3
SD / g L <sup>-1</sup>	30,4±0,2	28,6±0,6	27,3±0,3	29,6±0,9	25,4±3,2	30,0±0,2
DOC / mg L <sup>-1</sup>	4926	4050	4478	5456	5490	5078
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	34,7	34,9	38,2	36,1	37,9	39,4
pH	9,6	9,6	9,6	9,6	9,5	9,5
Δm (cátodo) / g	-0,0029	0,0076	-0,0048	-0,0054	-0,0015	-0,0062
Δm (ânodo) / g	-0,135	-0,096	-0,137	-0,136	-0,165	-0,246
Observações	Ao final de um dia encontravam-se pequenas partículas depositadas no fundo.					
pH 12						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	11367±1277	6221±229	14369±788	12432±119	13945±55	11736±1365
SS / g L <sup>-1</sup>	5,3±1,0	3,8±0,4	4,6±0,8	4,2±2,1	4,4±2,7	5,0±0,9
SD / g L <sup>-1</sup>	53,4±1,3	52,8±10,6	55,9±13,0	86,6±19,4	42,6±1,4	59,6±7,4
DOC / mg L <sup>-1</sup>	6938	7900	10210	7218	4896	4724
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	40,1	36,7	38,3	39,2	40,3	42,1
pH	11,3	11,4	11,4	11,1	11	11,1
Δm (cátodo) / g	-0,0004	0,0032	0,0011	0,0052	-0,0041	0,0004
Δm (ânodo) / g	-0,013	-0,009	0,127	-0,044	-0,111	-0,076
Observações	Apenas continha partículas muito pequenas sem sedimentação. Flutuaram algumas partículas.					

#### 4.1.2.2 SAÍDA DO BIOLÓGICO

Nas tabelas 4.6 e 4.7 encontram-se, respectivamente, os resultados dos parâmetros analisados para os ensaios realizados a diferentes valores iniciais de pH e as intensidades de corrente observadas.

Tabela 4.6 - Resultados dos ensaios de electrocoagulação a pH inicial natural, 9 e 12.

pH Natural ( ≈ 8)						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	4832±144	4874±753	4749±99	6177±351	4854±553	4945±78
SS / g L <sup>-1</sup>	1,5±0,8	2,4±0,4	2,3±0,8	1,1±0,1	1,4±0,1	1,9±0,3
SD / g L <sup>-1</sup>	20,8±0,4	21,5±0,8	20,7±0,6	21,2±0,3	20,2±0,3	20,5±1,1
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1600	1713	1627	1575	1703	1671
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	19,4	21,5	22,3	23,2	24,2	27,1
pH	9,7	9,7	9,6	9,8	9,7	9,8
Δm (cátodo) / g	0,001	0,0012	0,0017	-0,0117	0,0025	0,0019
Δm (ânodo) / g	-0,277	-0,384	-0,444	-1,168	-0,275	-0,133
Observações	Alguns flutuantes e sedimentos, sendo maior a camada de flutuantes para 5V.		Alguns flutuantes	Notou-se alguns flutuantes e sedimentos.	Grande camada de flutuantes, observando-se três fases com alguma dificuldade.	
	Menor quantidade de flutuantes para o ensaio realizado sem agitação.					
pH 9						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	5878±316	5560±339	5902±448	5008±5043	5730±677	5883±166
SS / g L <sup>-1</sup>	2,5±0,5	3±0,1	1,4±0,3	2,2±0,1	1,7±0,2	1,6±2,2E-13
SD / g L <sup>-1</sup>	23,5±0,3	22,8±0,4	22±0,1	22,9±1	21,2±0,1	21,4±0,9
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1884	1684	1855	1877	1871	1729
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	31,5	33,2	36,5	31,8	34,6	29,8
pH	10	10	10	9,8	9,7	9,8
Δm (cátodo) / g	0,0044	0,0004	-0,0022	-0,0023	0,001	0,0021
Δm (ânodo) / g	-0,123	4,819	-0,211	-0,288	-0,194	-0,320
Observações	Formação de uma lama.					
pH 12						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	5155±105	5799±279	5594±442	6570±35	7135±26	6816±269
SS / g L <sup>-1</sup>	4,4±0,2	3,9±0,3	4,6±0,9	0,9±0,1	2±1,2	1,4±0,8
SD / g L <sup>-1</sup>	32±5,5	35±8,9	27,6±0,3	26,5±2,3	27,6±0,07	26
DOC / mg L <sup>-1</sup>	2862	2368	2360	1856	2322	2036
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	40,6	37,8	35,7	39,8	39,9	35,1
pH	11,4	11,4	11,3	11,2	11,1	11,2
Δm (cátodo) / g	0,0132	-0,003	-0,005	0,002	-0,0033	0,0037
Δm (ânodo) / g	-0,048	-0,243	-0,153	-0,123	-0,216	-0,284
Observações	No decorrer dos ensaios observaram-se pequenas partículas, mas ao fim de algum tempo o ensaio de 4 V apenas tinha alguns flocos na superfície.					

**Tabela 4.7 - Valores das intensidades de corrente observados ao longo dos ensaios de electrocoagulação.**

pH Natural						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,43	0,57	0,72	0,32	0,57	0,39
10	0,48	0,58	0,80	0,37	0,55	0,45
20	0,50	0,58	0,79	0,38	0,57 (23 min)	0,53
30	0,51	0,55		0,44		
pH 9						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,58	0,73	0,97	0,36	0,69	0,86
10	0,62	0,78	1,05	0,41	0,65	0,79
20				0,44	0,64 (15 min)	0,78 (15 min)
pH 12						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,53	0,71	1,03	0,53	0,72	0,93
10	0,24	0,31	0,40	0,56	0,61	0,82
20	0,23	0,28	0,36	0,56 (15 min)	0,34	0,50 (15 min)
30	0,22	0,26				
40	0,20	0,26				
50	0,20					

Para a amostra recolhida à saída do biológico testou-se também a electrocoagulação a um pH inicial de 5, sem agitação e aplicando uma ddp de 4 V. Os resultados encontram-se na tabela 4.8.

**Tabela 4.8- Resultados para um ensaio realizado a pH 5, sem agitação e 4 V.**

Parâmetros	pH = 5, sem agitação 4 V			Remoção relativa
	0 min	10 min	20 min	
COD /mg L <sup>-1</sup>	4355±650			0,37
SS / g L <sup>-1</sup>	6±3,0			0,68
SD / g L <sup>-1</sup>	26,2±0,1			1,34
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1799			0,86
Δm (cátodo) / g	0,0086			--
Δm (ânodo) / g	-0,186			--
I / A	0 min	10 min	20 min	--
	0,50	0,65	0,62	--
Observações	Formou-se uma lama			--

## 4.1.2.3 PERMEADO DA ULTRAFILTRAÇÃO

Nas tabelas 4.9 e 4.10 mostram-se os resultados dos parâmetros analisados para os ensaios de electrocoagulação realizados a pH inicial natural, 9 e 12. Estas amostras, devido a terem sido submetidas a um tratamento de ultrafiltração, apresentam valores iniciais dos parâmetros estudados bastante mais baixos. A tabela 4.10 inclui também a duração de cada ensaio.

**Tabela 4.9 - Resultados de COD, Sólidos Suspensos e Dissolvidos e DOC para todos os ensaios de electrocoagulação da amostra PUF.**

Parâmetros	pH Natural ( ≈ 8)					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	2258±305	2156±43	2004±39	2432±50	2493±223	2502±8
SS / g L <sup>-1</sup>	0,2±2,5E-13	0,2±0,1	0,2±0,1	0,2±0,1	0,3±0,1	0,3±0,04
SD / g L <sup>-1</sup>	16,8±1,9	17,3±1,3	17,3±0,3	17,2±0,4	18,0±0,2	18,6±1,2
DOC / mg L <sup>-1</sup>	728	736	704	772	755	787
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	23,1	24,2	25,6	21,9	19,2	22,6
pH	9,4	9,4	9,5	9,5	9,5	9,5
Δm (cátodo) / g	-0,0031	0,0014	-0,0027	-0,0004	0,0007	-0,0011
Δm (ânodo) / g	-0,464	-0,64	-0,865	-0,2	-0,18	-0,222
Observações	O lixiviado no final do tratamento continha muitos flutuantes e adquiriu uma cor esverdeada			Neste ensaio não existiram flutuantes tendo também o lixiviado uma cor esverdeada.		
	Ao fim de 4 horas observaram-se duas fases. Uma de sedimentos e outra límpida.					
Parâmetros	pH 9					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	2338±8	2280±59	2418±535	3028±250	2888±129	2979±484
SS / g L <sup>-1</sup>	0,2±0,05	0,3±0,2	0,3±0,1	0,6±0,05	0,5±0,05	0,5±0,1
SD / g L <sup>-1</sup>	21±1,5	20±0,1	19,5±0,1	20,8±1,2	20,5±1	21,9
DOC / mg L <sup>-1</sup>	666	707	794	1012	961	992
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	29,8	22,4	23,2	31,2	32,6	37,1
pH	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,7
Δm (cátodo) / g	0,0021	0,0007	0,0007	-0,0078	0,0005	-0,0032
Δm (ânodo) / g	-0,968	-0,462	-0,332	-0,258	-0,138	-0,487
Observações	Sedimentou em 2 horas e 30 minutos			Para 4 V sedimentou entre 48 e 96 horas e para 5 e 6 V sedimentou em 13 horas		
Parâmetros	pH 12					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD /mg L <sup>-1</sup>	3506±175	3208±98	3062±258	3437	3382±86	3421±234
SS / g L <sup>-1</sup>	0,9±0,05	0,9±0,0003	1±0,05	0,87	0,9±0,05	1,1
SD / g L <sup>-1</sup>	22,7±0,3	24,9±3,1	23,7±1,8	26,0±0,6	25,1±1,1	23,6±0,6
DOC / mg L <sup>-1</sup>	988	988	1053	1116	1135	1112
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	35,4	36,1	38,1	31,2	35,9	36,7
pH	11,2	11,2	11,2	11,1	11,2	11,1
Δm (cátodo) / g	-0,0007	-0,0007	-0,0012	0,0029	0,0002	-0,0026
Δm (ânodo) / g	-0,193	-0,356	-0,490	-0,104	-0,315	-0,526
Observações	Ao final de duas horas existia um depósito de cinzas sem haver uma separação como nas outras amostras.					

**Tabela 4.10** - Intensidades de corrente observadas para todos os ensaios de electrocoagulação realizados com a amostra PUF.

pH Natural ( $\approx 8$ )						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,50	0,79	1,12	0,34	0,53	0,82
10	0,49	0,81	1,17	0,35	0,53	0,87
20	0,47	0,84	1,21	0,38	0,55	
30	0,45	0,86	1,25	0,43		
40	0,54	0,92	1,26			

pH 9						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,64	0,80	1,03	0,69	0,88	1,09
10	0,66	0,68	1,29 (15 min)	0,71	0,98	1,01
20	0,75	0,53		0,73		0,98
30	0,44	0,48		0,78 (25 min)		0,95
60	0,54					
75	0,46					

pH 12						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,72	1,02	1,24	0,72	0,96	1,22
10	0,32	0,97	1,20	0,53		
20	0,32	0,96	0,91	0,42		
30	0,33	0,91	0,67		0,49	0,75 (35 min)

#### 4.1.2.4 Conclusões

Para todos os ensaios de electrocoagulação com a amostra EB, observou-se a necessidade de um tempo superior para o início de sedimentação para a ddp aplicada de 5 V, quando comparado com 4 e 6 V, não sendo esta maior duração indicadora de uma maior remoção de COD ou DOC. Por outro lado, para as amostras SB e PUF, à medida que se aumentou a ddp, o tempo de electrocoagulação diminuiu ou manteve-se.

Verificou-se que a condutividade aumentou para os ensaios a pH 9 e pH 12 e diminuiu ligeiramente para os ensaios a pH natural. O aumento deve-se à adição do ácido, que forneceu iões à solução, aumentando assim a condutividade.

O pH, de um modo geral, aumenta em todas as amostras nos ensaios com pH inicial natural e 9. Este aumento atribui-se à formação de iões hidroxilo no cátodo. Para os ensaios a pH inicial 12, observa-se uma ligeira redução após a electrocoagulação.

Para uma melhor percepção dos resultados obtidos, encontram-se nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 representações gráficas dos resultados experimentais, onde se comparam os valores obtidos após o tratamento de electrocoagulação para todos os parâmetros analisados.

Através da Figura 4.1 é possível verificar que:

- Quase todos os ensaios de electrocoagulação provocaram um aumento dos sólidos suspensos, particularmente os ensaios realizados a pH 12.
- Em contrapartida, para pH 12 a remoção de COD e DOC foi praticamente nula. Para os ensaios realizados a pH natural e pH 9, a COD e o DOC diminuiram ligeiramente.

De um modo geral, os sólidos dissolvidos aumentaram em todos os ensaios, o que pode significar que os sólidos existentes foram divididos em partículas menores, permitindo a solubilização de mais matéria.

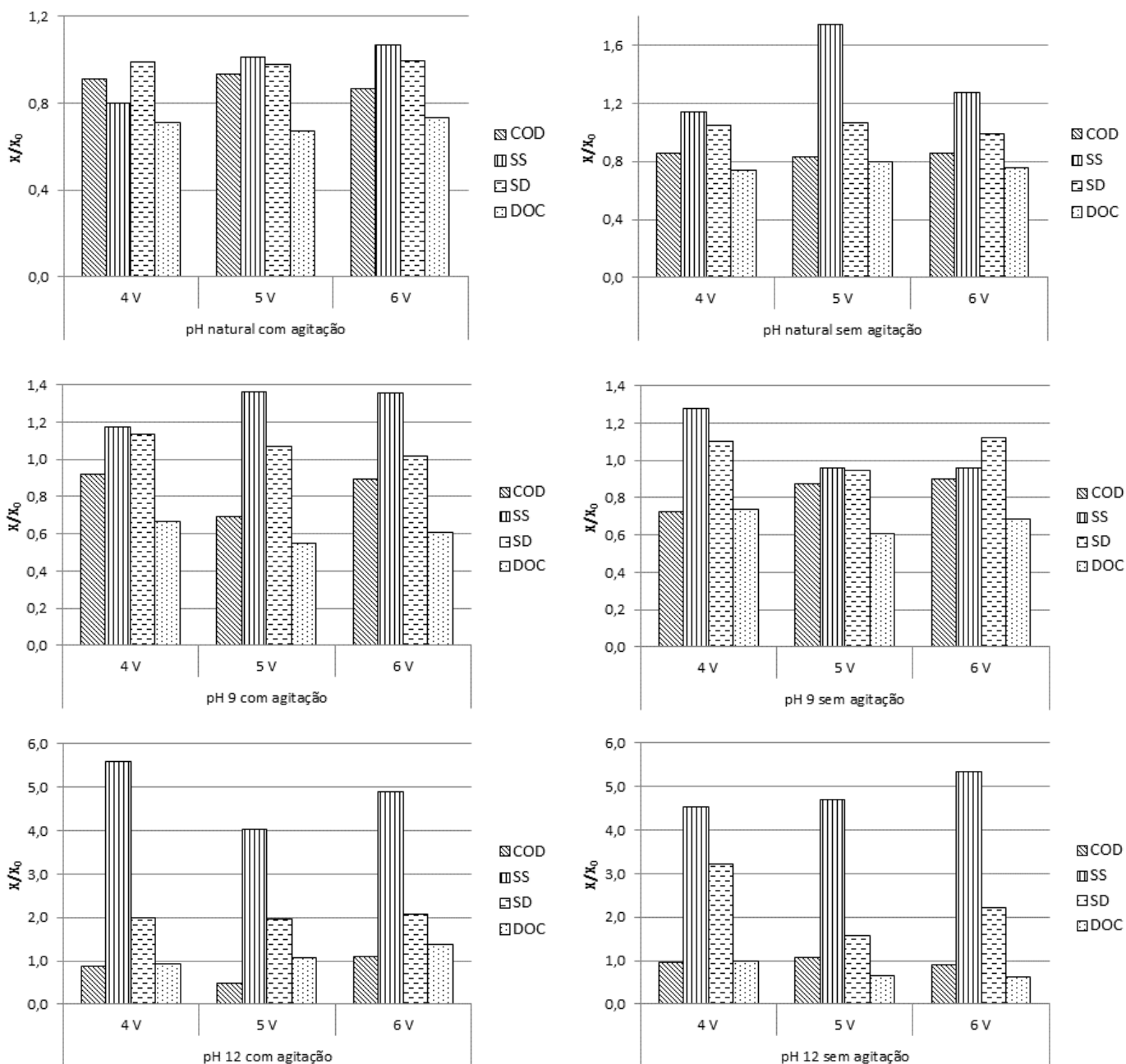


Figura 4.1 - Comparação dos valores iniciais de COD, sólidos e DOC, com os obtidos depois do tratamento electroquímico, para a amostra da Entrada do Biológico.

À semelhança da amostra da Entrada do Biológico, na amostra SB após electrocoagulação verificou-se que:

- Os sólidos suspensos aumentaram significativamente para os ensaios realizados a pH 12, enquanto que para os outros pH estudados o aumento foi menos acentuado.
- A remoção da COD foi elevada e muito semelhante em todos os ensaios, excepto a pH 12 sem agitação.

- O DOC diminui ligeiramente para os ensaios a pH natural e pH 9. A pH 12 os valores aumentaram em relação ao inicial.
- Os sólidos dissolvidos diminuíram em todos os ensaios, à excepção do ensaio a pH 12 com agitação. O aumento neste caso pode ter sido provocado pela agitação, que destruiu as partículas.

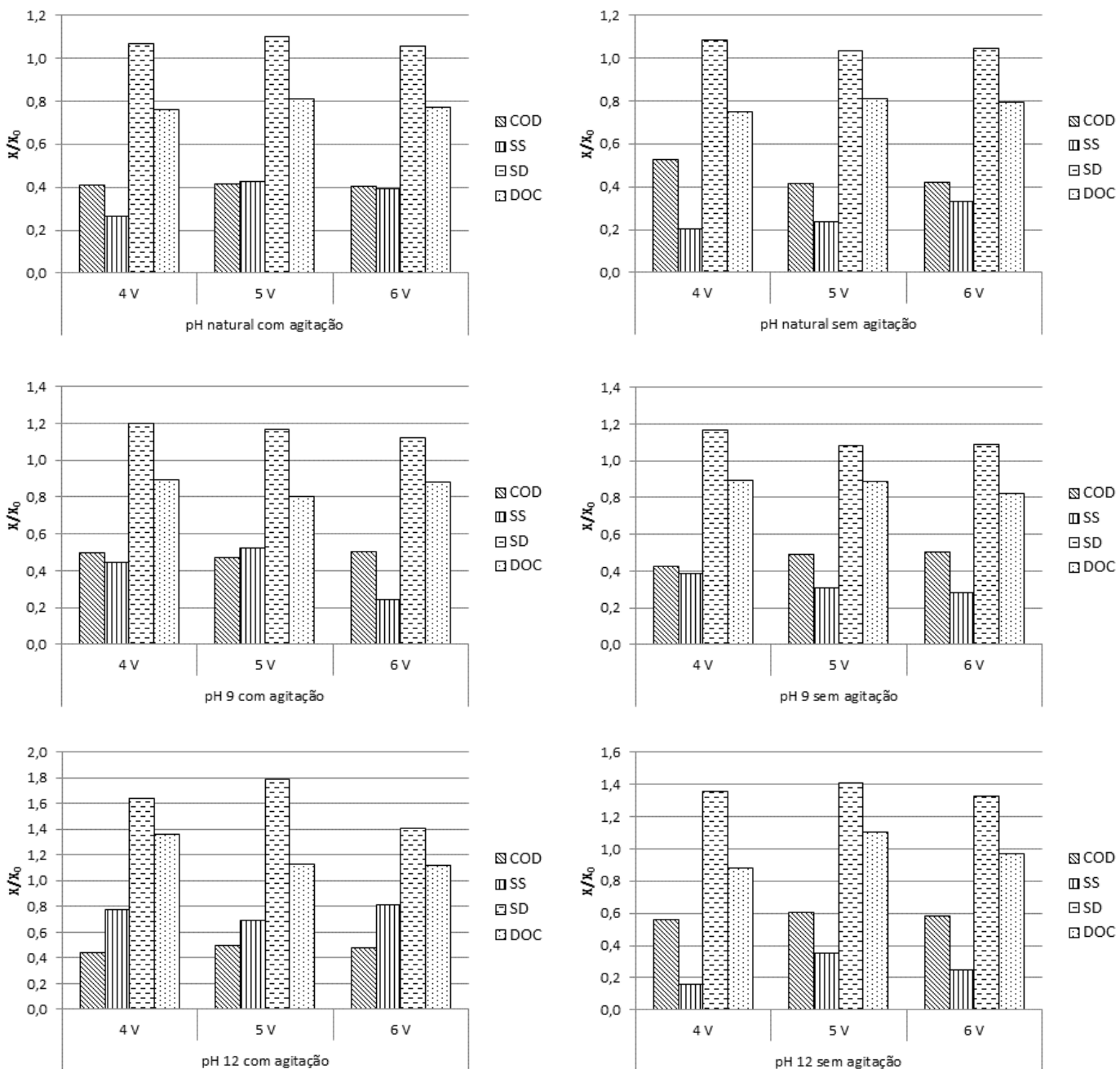


Figura 4.2 - Comparação dos valores iniciais de COD, sólidos e DOC, com os obtidos depois do tratamento electroquímico, para a amostra da Saída do biológico.

Em relação às amostras PUF após o tratamento de electrocoagulação (figura 4.3) são de referir os seguintes aspectos:

- Observa-se um grande aumento dos sólidos suspensos para pH 12, que também é significativo para pH 9 e praticamente inexistente a pH natural.
  - Existe uma diminuição da COD a pH natural e pH 9, que não se observa a pH 12.
- Quanto ao DOC, este diminui a pH natural e pH 9, observando-se ainda uma ligeira diminuição a pH 12 com agitação. Contudo, a pH 12 sem agitação não se observa qualquer alteração após o tratamento.

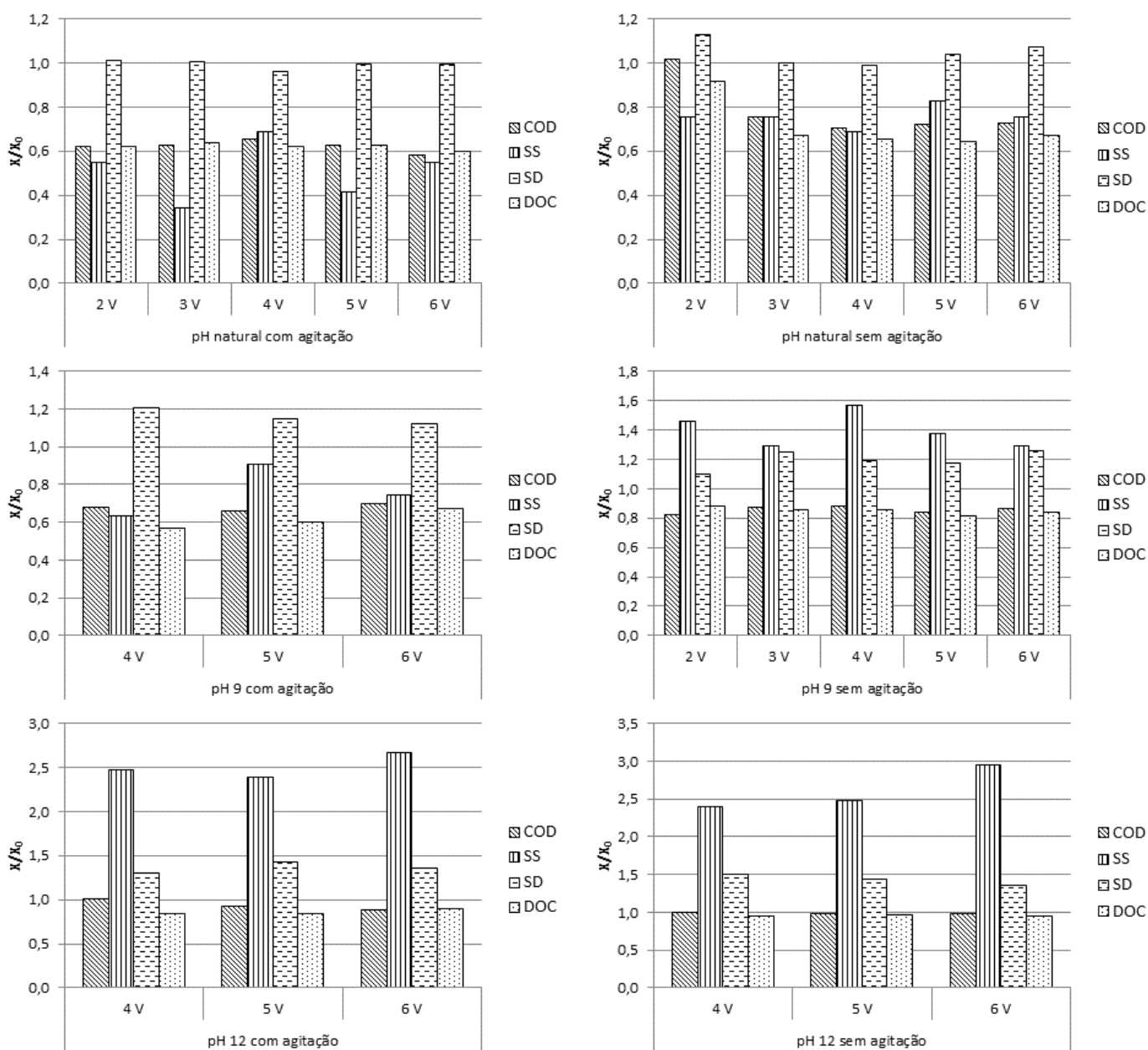


Figura 4.3 - Comparação dos valores obtidos depois do tratamento de electrocoagulação, para o Permeado da Ultra-Filtração.

Como conclusões finais é de referir que, em geral, o tratamento de electrocoagulação se mostrou eficaz, embora na globalidade dos parâmetros analisados se tenha verificado uma maior eficiência a pH natural em todas as amostras.

De acordo com a literatura [Liu *et al*, 2010] a electrocoagulação é efectiva entre pH 4 e 9. No estudo efectuado verificou-se que realmente num pH superior a 9 a eficiência deste processo é muito baixa.

Depois de analisados os resultados, escolheram-se as seguintes condições como as melhores para preparar as amostras para um posterior tratamento de oxidação anódica com o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD):

EB - 4 V, sem agitação e sem correcção do pH.

SB - 4 V, sem agitação e sem correcção do pH.

PUF - 6 V, com agitação a pH natural.

#### **4.1.3 Resultados para as amostras após oxidação anódica com o ânodo de BDD**

Depois de escolhidas as melhores condições de electrocoagulação para prosseguir com o tratamento electroquímico, realizaram-se ensaios com volumes de cerca de 450 mL de EB, SB e PUF, de modo a obter a quantidade necessária para realizar a oxidação anódica. Descrevem-se, em seguida, os resultados obtidos nos ensaios de oxidação anódica, realizados a 10 e a 20 mA cm<sup>-2</sup>, com o ânodo de BDD. Nos resultados da oxidação anódica determinou-se a remoção de absorvência para o comprimento de onda (c.d.o.) de 250 nm. Os espectros de absorção realizados encontram-se em apêndice.

##### **4.1.3.1 ENTRADA DO BIOLÓGICO**

- A variação da COD com o tempo nos ensaios de oxidação anódica é linear, como se verifica na figura 4.4. Isto indica que o ensaio decorreu em controlo cinético, ou seja, toda a corrente aplicada foi utilizada para degradação da matéria orgânica.

A remoção de TOC e de absorvência não foram muito significativas nos dois ensaios, como é possível verificar através da figura 4.5.

No geral, as remoções do ensaio realizado a uma densidade de corrente mais elevada são superiores, e neste caso é possível observar uma ligeira remoção de cor ao final das 8h, como se pode verificar na figura 4.6.

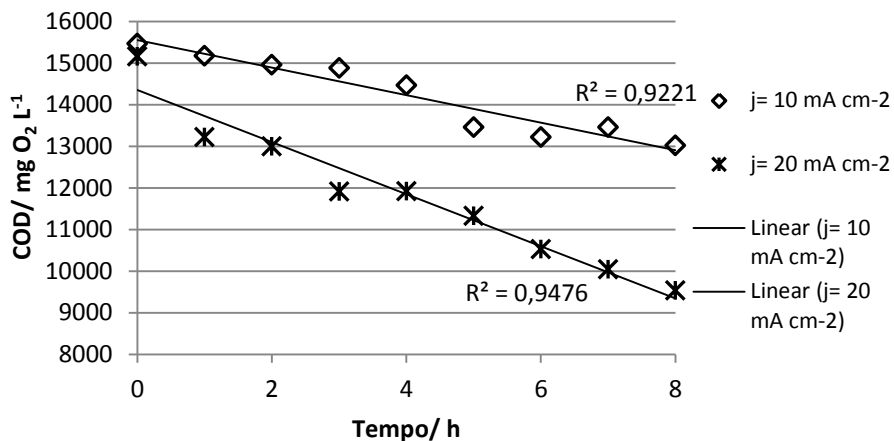


Figura 4.4 - Remoção da COD para os ensaios a 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup>.

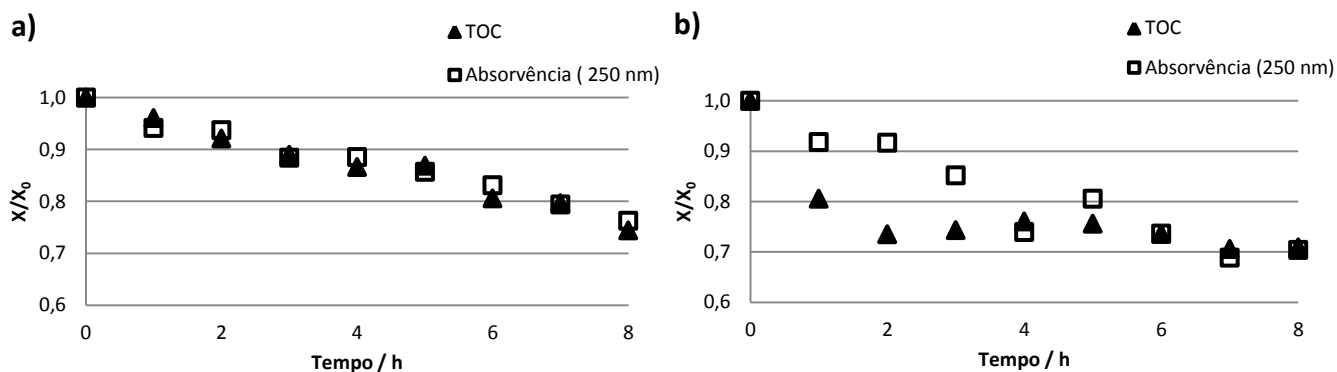


Figura 4.5 - Remoção relativa do TOC e da Absorbância ao longo do tempo, para uma densidade de corrente de a) 10 mA cm<sup>-2</sup> e b) 20 mA cm<sup>-2</sup>.

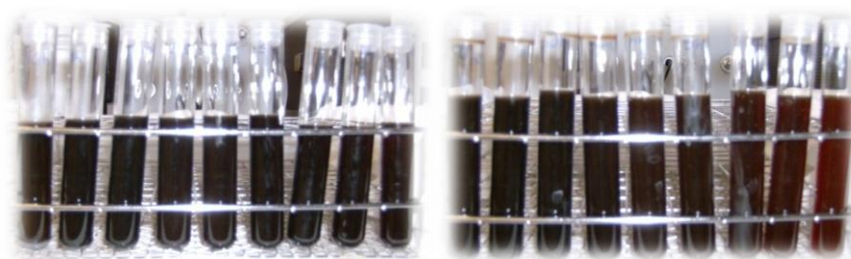


Figura 4.6 - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica, sendo a da esquerda a 10 mA cm<sup>-2</sup> e a da direita a 20 mA cm<sup>-2</sup>.

### 4.1.3.2 SAÍDA DO BIOLÓGICO

Na figura 4.7 encontram-se as remoções de COD para os ensaios de oxidação anódica realizados com as amostras da saída do biológico pré - tratadas por electrocoagulação e na figura 4.8 podem ser visualizadas as remoções de TOC e de absorvência. Assim, quando aplicada uma densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  é possível verificar que:

- A remoção de COD segue uma linha de tendência linear (figura 4.7), acompanhada pela visível remoção de cor (figura 4.9).
- Quanto ao TOC deu-se alguma remoção, apesar dos valores entre a 1 e 3 h aumentarem. Como possíveis explicações para este facto refira-se que, ou há transformação de carbono inorgânico em orgânico, ou há solubilização de matéria orgânica que anteriormente tinha sido retida pela filtração da amostra para a determinação do TOC.

Os melhores resultados para a amostra da saída do biológico obtiveram-se à densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  onde:

- A remoção de COD segue uma linha de tendência linear com um declive mais elevado do que para o ensaio a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .
- Houve uma elevada remoção de COD e de TOC, sendo a de COD ligeiramente superior ao ensaio de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  e a de TOC muito superior.
- A remoção de cor (Figura 4.9) também foi boa e superior à do ensaio anterior.

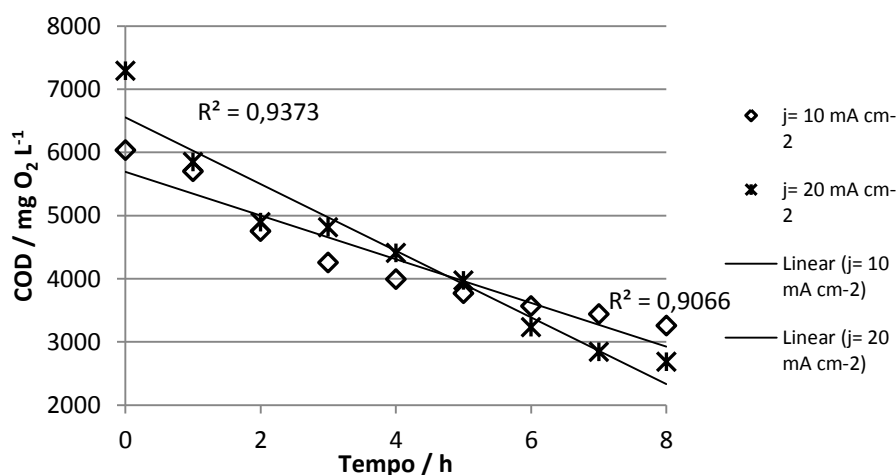


Figura 4.7 - Remoção da COD ao longo do tempo de tratamento de OA.

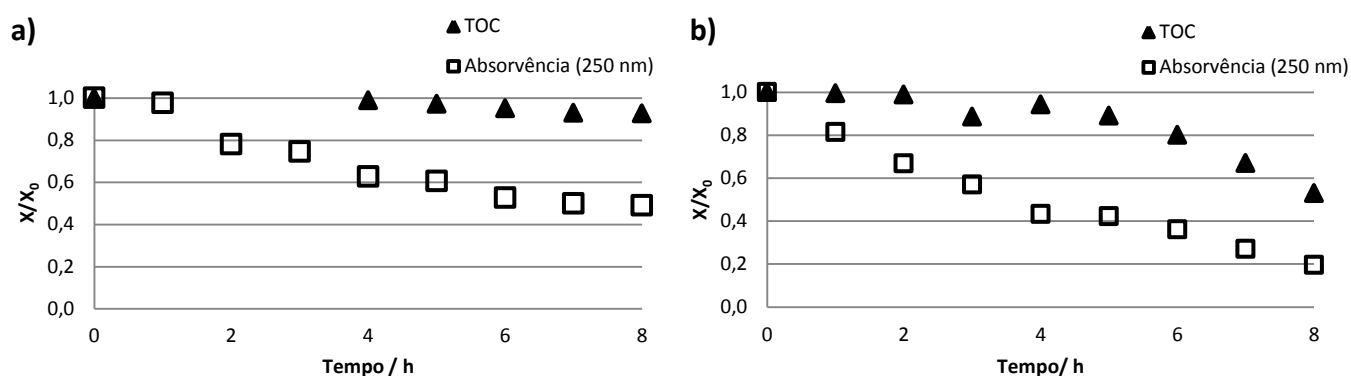


Figura 4.8 - Remoção relativa da COD, TOC e Absorvência ao longo do tempo, para a amostra SB, aplicando uma densidade de corrente de a) 10 mA cm<sup>-2</sup> e b) 20 mA cm<sup>-2</sup>.

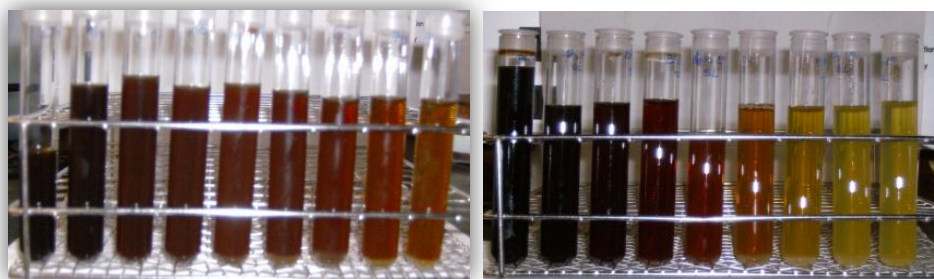


Figura 4.9 - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica a 10 mA cm<sup>-2</sup> (esquerda) e a 20 mA cm<sup>-2</sup> (direita).

#### 4.1.3.3 PERMEADO DA ULTRA-FILTRAÇÃO

Na Figura 4.10 estão representadas as variações de COD, e na figura 4.11 as variações de TOC e absorvência (lida a 250 nm) para os ensaios realizados com as amostras provenientes da electrocoagulação do PUF. Observa-se que:

- Para os ensaios realizados às duas densidades de corrente a remoção de COD segue um ajuste linear. Isto deve acontecer porque as COD iniciais são ainda muito elevadas e o controlo deve ser cinético.

Aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, ao final de 2 horas obteve-se uma melhor remoção de cor, como é possível observar na figura 4.12, mas a remoção da carga orgânica não foi tão visível.

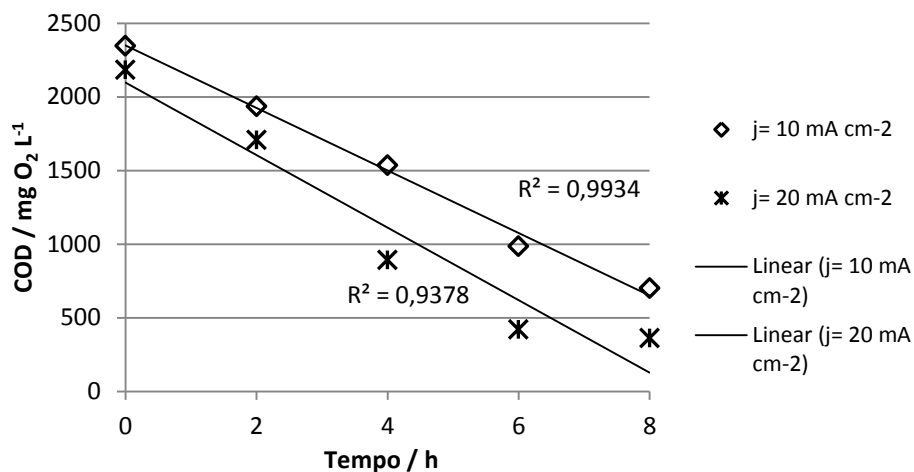


Figura 4.10 - Resultados de remoção relativa de COD para os ensaios realizados a 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup>.

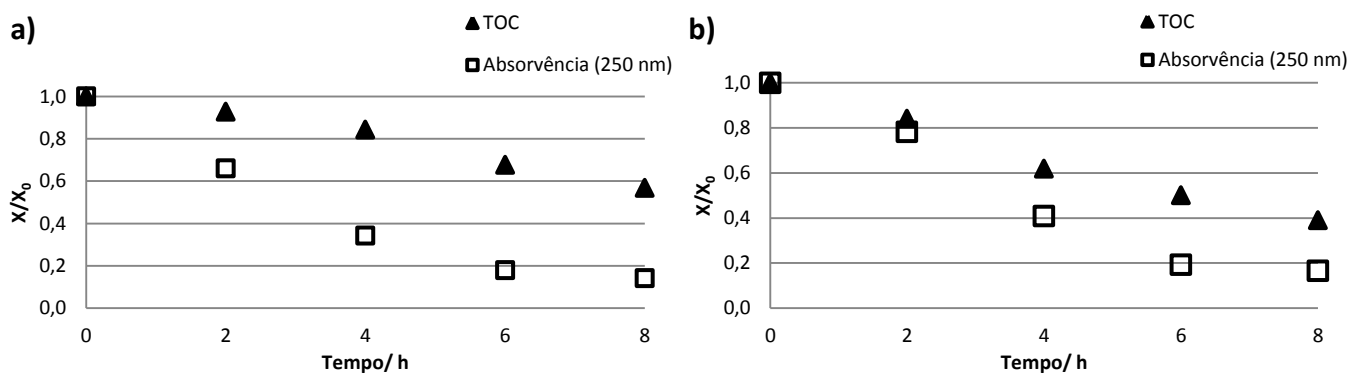


Figura 4.11 - Remoção relativa da COD, TOC e Absorvência ao longo do tempo, com uma densidade de corrente de a)10 mA cm<sup>-2</sup> e b) 20 mA cm<sup>-2</sup> para a amostra PUF.

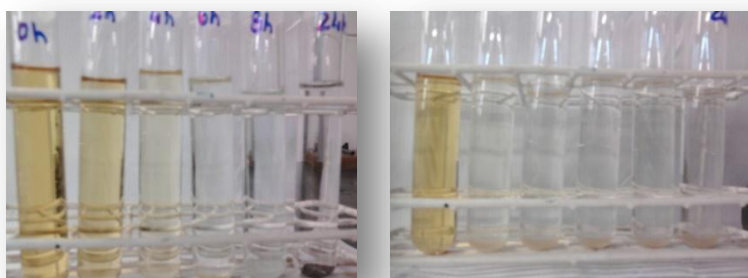


Figura 4.12 - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica a 10 mA cm<sup>-2</sup> (esquerda) e a 20 mA cm<sup>-2</sup> (direita).

#### 4.1.3.4 Conclusões

Na tabela 4.11 encontram-se os valores da ddp lidos ao longo do tempo no tratamento de oxidação anódica. Verifica-se uma grande diferença na ddp para as duas densidades de corrente aplicadas, para a mesma amostra. Esta diferença vai, necessariamente, traduzir-se num consumo energético superior.

Na tabela 4.12 encontram-se as percentagens de remoção obtidas para cada método individual e a percentagem de remoção global.

**Tabela 4.11** - Variação das diferenças de potencial durante a oxidação anódica para as amostras da EB, SB e PUF.

Tempo / horas	ddp / V					
	EB		SB		PUF	
	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>
0	6,4	7,1	7	9,4	6,1	9,0
1	6,1	7,3	6,6	7,9	--	--
2	6,2	7,2	6,5	7,5	5,9	8,9
3	6,0	7,2	6,4	7,3	--	--
4	6,1	7,2	6,3	7,9	5,8	8,0
5	6,1	7,3	6,2	7,8	--	--
6	6,1	7,6	6,2	8,2	5,7	7,3
7	6,2	8,0	6,3	8,2	--	--
8	6,2	8,0	6,3	8,2	5,5	7,1
24	--	--	--	--	5,3	7,4

**Tabela 4.12** - Resumo de todos os resultados obtidos para a amostra colhida em Julho de 2010.

Parâmetros	EB		SB		PUF	
	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>	j= 10 mA cm <sup>-2</sup>	j= 20 mA cm <sup>-2</sup>
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) "tal qual"	12969		11720		3443	
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) Após electrocoagulação	15464		6176		2004	
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) Após oxidação anódica	13020	10556	3258	2683	241	151
% Remoção de COD de electrocoagulação	0,6		47		42	
% Remoção de COD na oxidação anódica (24 h)	16	34	46	63	90	93
% Remoção de COD total	19		72	77	93	96
% Remoção de TOC total (24 h)	45	44	44	59	78	76
% Remoção de Absorvência	17	26	63	83	99	97

O valor da COD após a electrocoagulação para a amostra EB é superior ao da amostra *tal qual*, porque ao filtramos 300 mL obtiveram-se apenas 250 mL. A correcção ao volume não foi aqui efectuada porque, efectivamente, a COD da amostra usada no ensaio de oxidação anódica era a dos 250 mL.

Quanto à remoção do TOC, foram muito semelhantes para os dois ensaios realizados.

## 4.2 Amostra de Novembro de 2010

Nesta secção encontram-se os resultados obtidos para os tratamentos efectuados às diferentes amostras do mês de Novembro de 2010, nomeadamente, amostra *tal qual* e amostras recolhidas após o tratamento biológico e no permeado da ultrafiltração.

### 4.2.1 Resultados da amostra *tal qual*

Os resultados obtidos de COD e DOC, para as diluições escolhidas, para as amostras iniciais usadas neste estudo encontram-se na tabela 4.13, estando na tabela 4.14 os resultados para os sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. Na tabela 4.15 encontram-se os valores de condutividade e pH para as amostras em estudo.

**Tabela 4.13** - Resultados de COD e DOC obtidos para as diluições escolhidas.

Amostras	Diluição COD	COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Diluição DOC	DOC (mg L <sup>-1</sup> )
EB	1:25	12649		2928
SB	1:25	11587	1:200	1829
PUF	1:10	3202		1036

**Tabela 4.14** - Resultados de sólidos suspensos e dissolvidos totais dos lixiviados *tal qual*.

	SD / g L <sup>-1</sup>	$\overline{SD}$ / g L <sup>-1</sup>	Erro relativo – SD / %	SS / g L <sup>-1</sup>	$\overline{SS}$ / g L <sup>-1</sup>	Erro relativo – SS / %
EB	20,13	<b>29,23±0,46</b>	1,54	0,60	<b>0,49±0,10</b>	20,83
	20,13			0,90		
	19,60			0,70		
SB	24,73	<b>36,47±0,93</b>	2,55	1,33	<b>1,58±0,32</b>	19,97
	23,60			1,47		
	24,60			1,93		
PUF	26,50	<b>26,23±0,25</b>	0,96	0,60	<b>0,49±0,14</b>	28,39
	26,20			0,53		
	26,00			0,33		

**Tabela 4.15** - Valores de condutividade e pH para as amostras *tal qual*.

	Amostras Novembro		
	EB	SB	PUF
Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	29,9	24	24,4
pH	8,6	7,8	7,4

Depois de analisadas as características iniciais das amostras, realizou-se um tratamento de electrocoagulação, tal como para as amostras recolhidas em Julho de 2010.

#### 4.2.2 Resultados para as amostras após electrocoagulação

O cálculo da COD das amostras da Entrada e Saída do Biológico foi corrigido tal como já tinha sido indicado no ponto 1.1.2.

##### 4.2.2.1 ENTRADA DO BIOLÓGICO

Na tabela 4.16 encontram-se os resultados obtidos para verificação da eficiência dos ensaios realizados a pH 4, 6, natural e 10. As intensidades de corrente observadas ao longo de cada ensaio encontram-se na tabela 4.17.

**Tabela 4.16 - Resultados de COD, SS, SD e DOC para os ensaios de electrocoagulação realizados a diferentes valores de pH inicial.**

pH 4						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	7098±891	7164±702	5724±142	5580±720	5462±531	6045±948
SS / g L <sup>-1</sup>	1,70±0,14	1,87±0,38	1,73±0,19	1,63±0,33	1,77±0,05	4,53±0,19
SD / g L <sup>-1</sup>	30±1,2	34±0,5	30±1,3	35,4±0,5	30,7±0,3	33,5
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1876	1634	1463	1673	1541	1624
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	44,8	45,5	46,7	39,9	48,2	52,1
pH	7	5,8	5,1	5,3	5,3	5,3
Δm (cátodo) / g	0,0155	0,0009	0,0079	0,0023	0,0077	0,001
Δm (ânodo) / g	-0,425	-0,409	-0,402	-0,284	-0,418	-0,213
Observações	Presença de pequenas partículas a flutuar.			Muita formação de espuma.		
pH 6						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	8399	8255±598	7079±237	5592±237	6147±76	8247±882
SS / g L <sup>-1</sup>	1,23±0,05	1,40±0,19	0,80±0,09	3,60±0,71	2,40±0,14	3,40±0,28
SD / g L <sup>-1</sup>	25,4±0,6	26,2±0,1	25,2±0,8	26,2±0,6	25,0±1,3	20,5±5,8
DOC / mg L <sup>-1</sup>	2271	2260	2123	2544	2307	2786
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	35,9	36,7	37,2	34,4	40,6	43,8
pH	9	8,7	8,6	9,1	8,7	8,7
Δm (cátodo) / g	0,0171	0,0104	0,0107	0,0192	0,008	0,0052
Δm (ânodo) / g	-0,324	-0,412	-0,513	-0,346	-0,424	-0,302
Observações	Existência de pequenas partículas a flutuar.		Formação de espuma. Líquido verde.	Camada de lamas no fundo.	Formou-se 3 fases: lixiviado em cima, camada intermédia e cinzas no fundo.	Não existiu qualquer separação
pH Natural ( ≈ 8,6)						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	10224	10142±322	12475	10269±29	8417±303	10558±361
SS / g L <sup>-1</sup>	1,03±0,05	0,93	0,93±0,28	0,77±0,05	0,43±0,05	0,93±0,19
SD / g L <sup>-1</sup>	19,6	19,8±0,2	19,8±0,2	19,8±0,9	18,6±0,1	19,9±0,8
DOC / mg L <sup>-1</sup>	2510	2460	2752	2516	2156	2377
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	22,9	23,7	25,8	21,8	29,5	26,4
pH	9,8	9,8	9,9	9,8	9,8	9,8
Δm (cátodo) / g	0,001	-0,0012	0,002	-0,0114	-0,0081	0,0041
Δm (ânodo) / g	-0,124	-0,103	-0,099	-0,096	-0,213	-0,078
Observações	Sem sedimentação; partículas a flutuar.			A 5V boa sedimentação.		
pH 10						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	11398±531	11644±57	12661±76	11881±398	11939±588	12274±10
SS / g L <sup>-1</sup>	1,20±0,19	0,93±0,09	0,90±0,14	0,90±0,14	1,13±0,19	1,00
SD / g L <sup>-1</sup>	26,8±0,8	29,2±0,6	27,4±0,8	26,4±0,4	26,4±0,2	27,3±0,3
DOC / mg L <sup>-1</sup>	2589	2525	2627	2660	2643	2605
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	39,3	36,1	33,3	36,1	33,8	30,8
pH	10,2	10,2	10,1	10,2	10,2	10,2
Δm (cátodo) / g	0,0061	0,0023	0,0005	-0,0057	-0,0012	-0,0012
Δm (ânodo) / g	-0,029	-0,035	-0,109	-0,085	-0,072	-0,064

Tabela 4.17 - Intensidades de corrente lidas para todos os ensaios realizados.

pH 4						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,60	0,64	1,09	0,51	0,73	0,74
10	0,48	0,43	0,84	0,44	0,55	0,56
20	0,47	0,38	0,81	0,41	0,49	0,54
30	0,42	0,40	0,80	0,38	0,47	
40	0,40	0,43		0,35	0,53	
50	0,39	0,36				
60	0,36					

pH 6						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,52	0,77	0,84	0,45	0,85	0,70
10	0,33	0,61	0,77	0,43	0,79	0,71
20	0,33	0,42	0,60	0,39	0,56	0,60
30	0,33	0,40	0,55	0,30	0,47	0,56
40	0,33	0,36		0,28	0,46	
50	0,31	0,37		0,27		
60				0,26		

pH natural ( = 8,6)						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,54	0,68	0,85	0,55	0,72	0,82
10	0,33	0,38	0,52	0,32	0,50	0,55
20	0,24	0,30	0,44 ( 15 min)	0,21	0,39	
30	0,19				0,30	

pH 10						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,53	0,53	0,65	0,67	0,64	0,90
10	0,21	0,28	0,31	0,29	0,35	0,46
20	0,19	0,25	0,30	0,27	0,31	
30	0,18	0,23	0,27			
40	0,17		0,25			
50	0,16		0,25			
60		0,19				

#### 4.2.2.2 SAÍDA DO BIOLÓGICO

Na tabela 4.18 encontram-se os resultados dos parâmetros analisados para os ensaios realizados a diferentes valores de pH: 4, 6, natural (7,8) e 10. As intensidades de corrente observadas ao longo desses ensaios encontram-se na tabela 4.19.

**Tabela 4.18** - Resultados de COD, SS, SD e DOC para os ensaios de electrocoagulação realizados a diferentes valores de pH inicial.

pH 4						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	4447±29	4366±488	3233±583	3338±105	4031	4792±201
SS / g L <sup>-1</sup>	0,53±0,19	4,43±0,71	1,80±1,22	4,17±0,33	2,97±0,24	1,73±0,28
SD / g L <sup>-1</sup>	21,8±0,4	32,8±2,8	22,2±0,8	30,1±1,0	28,2±0,4	25±0,4
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1101	1636	1160	894	883	604
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	28,4	26,6	27,7	30	36	33,8
pH	8,8	9,2	8,8	6,5	6,5	6,3
Δm (cátodo) / g	0,0086	-0,0011	0,0065	0,0019	-0,0007	0,0069
Δm (ânodo) / g	-0,255	-0,414	-0,308	-0,185	-0,210	-0,216
Observações	Muita formação de espuma.			Formação de 3 fases: lamas, líquido e partículas no topo.		

pH 6						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	6744±373	6849±144	7244±172	6142±105	5786±29	6178±47
SS / g L <sup>-1</sup>	2,07±0,38	0,83±0,05	0,47±0,09	0,63±0,14	3,20±0,19	2,63±0,33
SD / g L <sup>-1</sup>	23,2±0,2	24,4±0,6	24,2	23,3±0,6	31,0±0,5	25,2±0,3
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1264	1231	1267	1271	1263	1393
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	25,3	30,5	26,6	27,8	27,4	26,4
pH	9,3	9,2	9,6	9	8,8	9,1
Δm (cátodo) / g	0,0007	0,0065	0,0035	0,0035	0,0038	0,0044
Δm (ânodo) / g	-0,292	-0,259	-0,368	-0,222	-0,163	-0,259
Observações						

pH Natural ( ≈ 7,8)						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	8080±363	8718	8326±29	8103	8630±47	7799±86
SS / g L <sup>-1</sup>	0,63±0,14	0,87±0,09	1,07±0,66	0,87±0,38	0,73±0,19	1,53±0,47
SD / g L <sup>-1</sup>	23,1±0,3	22,4±0,9	22,9±0,1	22,8±0,1	22,6±0,1	22,3±0,1
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1181	1243	1223	1336	1281	1336
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	29,7	27,9	25,4	28	26,5	26,9
pH	9,6	9,5	9,4	9,6	9,6	9,5
Δm (cátodo) / g	0	0,0019	0,0014	0,0024	0,0002	0,0043
Δm (ânodo) / g	-0,243	-0,258	-0,282	-0,161	-0,206	-0,202
Observações	Algumas partículas a flutuarem.			Após 2 dias havia uma pequena camada de flutuantes.		

pH 10						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	7558	6257	6498	7179±144	6669±124	5249±220
SS / g L <sup>-1</sup>	1,17±0,14	1,33±0,19	1,70±0,24	0,73±0,09	0,77±0,24	0,77±0,24
SD / g L <sup>-1</sup>	25,2±0,6	23,2±0,5	23,1±0,1	24,7±0,4	23,4±0,4	23,2±0,4
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1678	1833	1607	1367	1522	1511
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	30,4	29,8	27,5	28,1	27	28,2
pH	10,1	10,4	9,9	9,9	9,8	9,9
Δm (cátodo) / g	0,0004	0,0033	0,0044	0,0065	-0,001	0,0004
Δm (ânodo) / g	-0,206	-0,439	-0,397	-0,098	-0,261	-0,336
Observações	Formação de pequenas partículas.			Formação de pequenas partículas e grande quantidade de espumas		

**Tabela 4.19** - Intensidades de corrente lidas para todos os ensaios realizados.

pH 4						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,50	0,65	0,79	0,53	0,50	0,95
10	0,54	0,69	0,80	0,57	0,57	1,02
20	0,52	0,62	0,55	0,59	0,52	
30	0,52	0,58				

pH 6						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,36	0,42	0,71	0,48	0,53	0,75
10	0,40	0,47	0,78	0,54	0,59	0,81
20	0,49	0,48	0,58	0,50	0,57	0,57
30	0,54	0,48	0,48	0,53		
40		0,48				

pH natural ( ≈ 7,8)						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,45	0,62	0,71	0,38	0,56	0,74
10	0,47	0,64	0,74	0,41	0,58	0,74
20	0,48	0,66	0,75	0,47	0,61	0,84
30	0,48			0,49		

pH 10						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,33	0,49	0,74	0,31	0,47	0,86
10	0,36	0,57	0,87	0,39	0,51	0,84
20	0,37	0,60		0,39	0,52	0,74
30	0,38			0,41		

#### 4.2.2.3 PERMEADO DA ULTRA - FILTRAÇÃO

Nas tabelas 4.20 e 4.21 mostram-se os resultados dos parâmetros analisados para os ensaios de electrocoagulação realizados aos pH iniciais de 4, 6, natural (7,4) e 10. A tabela 4.21 inclui também a duração de cada ensaio. De um modo geral, quando se aumentou a diferença de potencial, a duração do ensaio apresentou uma ligeira tendência para a redução do tempo necessário à sedimentação. Embora em alguns casos se tenha verificado uma diminuição da COD com o aumento da ddp, não podemos afirmar que estes dois parâmetros estão directamente relacionados.

**Tabela 4.20** - Resultados de COD, SS, SD e DOC para os ensaios de electrocoagulação realizados a diferentes valores de pH inicial.

pH 4						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	1908±257	1806±16	1533±66	2289±43	1950±78	1917±8
SS / g L <sup>-1</sup>	0,03±0,05	0,10±0,05	0,30±0,05	0,13±0	0,10±0,05	0,20±0
SD / g L <sup>-1</sup>	18,2±0,4	18,1±0,3	19,2±0,2	18,4±0,4	18,6±0,3	18,6±0,4
DOC / mg L <sup>-1</sup>	781	703	788	818	677	734
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	28,3	29,3	48,6	29,6	38,8	29,3
pH	7,6	8,8	8,5	7,9	7,1	8,8
Δm (cátodo) / g	-0,002	0,0033	0,0023	0,004	-0,0058	-0,0022
Δm (ânodo) / g	-0,165	-0,184	-0,242	-0,027	-0,365	-0,328
pH 6						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	1922±43	2033±23	2474±144	2563±93	2558±23	1727±105
SS / g L <sup>-1</sup>	0,17±0,05	0,27±0	0,30±0,05	0,53±0,09	0,20±0,09	0,27±0
SD / g L <sup>-1</sup>	17,4±1,3	18,4±0,1	10,2±6,9	18,2±0,1	19,0±0,2	18,4±0,4
DOC / mg L <sup>-1</sup>	786	841	840	875	933	787
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	30,7	49,9	48,4	31,3	48,8	46,1
pH	9,7	10,2	9,9	8,7	8,7	9,6
Δm (cátodo) / g	0,0022	0,0018	0,0017	0,0012	0,0001	0,0099
Δm (ânodo) / g	-0,187	-0,262	-0,222	-0,125	-0,178	-0,551
pH Natural ( ≈ 7,4)						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	2493±339	2333±20	2260±19	2396±23	3054±59	2628±141
SS / g L <sup>-1</sup>	0,47±0,09	0,47±0	0,13±0,09	0,37±0,05	0,40±0	0,57±0,05
SD / g L <sup>-1</sup>	18,5±0,6	17,87	17,0±0,3	18,0±0,1	18,0±0,4	18,6±0,1
DOC / mg L <sup>-1</sup>	789	877	741	874	855	880
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	35	29,5	26,8	37	30,7	27,6
pH	9,7	9,6	9,8	9,3	9,3	9,3
Δm (cátodo) / g	0,0025	-0,0003	0,0015	0,0009	0,0027	0,0015
Δm (ânodo) / g	-0,187	-0,214	-0,216	-0,129	-0,107	-0,117
Observações	Maior formação de lamas do que no ensaio sem agitação. No final estava com cor verde. Ao final de um dia estava com duas fases bem separadas.			No final estava com cor verde. Ao fim de 4 h havia duas fases bem visíveis.		
pH 10						
Parâmetros	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
COD / mg L <sup>-1</sup>	3037±155	2864±109	2538±89	2704±101	1936±217	2184±303
SS / g L <sup>-1</sup>	0,43±0,05	0,43±0,05	0,37±0,05	0,37±0,05	0,43±0,05	0,70±0,24
SD / g L <sup>-1</sup>	22,5±0,6	21,6±0,1	20,4±1,8	19,4±0,6	19,0±0,6	18,8±0,3
DOC / mg L <sup>-1</sup>	1072	933	990	943	797	762
Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	33,6	33,1	33,7	56,6	47,9	45,7
pH	9,6	9,2	9,2	10,5	10,9	9,3
Δm (cátodo) / g	0,0002	0,0009	-0,0004	0,0017	0,0004	-0,0005
Δm (ânodo) / g	-0,269	-0,391	-0,300	-0,162	-0,205	-0,324
Observações	Não se verificou grandes diferenças excepto algumas partículas a flutuar.					

**Tabela 4.21 - Intensidades de corrente lidas para todos os ensaios realizados.**

pH 4						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,43	0,55	0,63	0,43	0,51	0,79
10	0,46	0,62	0,66	0,47	0,59	0,97
20	0,48	0,63	0,69	0,49	0,58	0,77
30	0,51					

pH 6						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,42	0,67	0,67	0,44	0,52	0,71
10	0,44	0,75	0,76	0,46	0,56	0,93
20	0,44	0,80				
30	0,44					

pH natural ( ≈ 7,4)						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,43	0,58	0,58	0,50	0,71	0,70
10	0,46	0,61	0,63	0,56	0,82	0,83
20	0,46	0,63	0,65	0,61		

pH 10						
Tempo / minutos	I / A					
	Com agitação			Sem agitação		
	4 V	5 V	6 V	4 V	5 V	6 V
0	0,56	0,64	0,76	0,40	0,63	0,85
10	0,41	0,72	0,87	0,46	0,74	0,80
20	0,31	0,77	0,96	0,45	0,55	0,62
30	0,27	0,71	0,37			
40	0,25					
50	0,26					

#### 4.2.2.4 Conclusões

De um modo geral, a condutividade aumentou em todos os ensaios e em todas as amostras estudadas, excepto para os ensaios realizados a pH natural na amostra EB onde a condutividade diminuiu. Nos ensaios em que o pH foi alterado é normal o aumento da condutividade devido à adição de iões à solução através do NaOH e do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A duração dos ensaios foi maior nos ensaios realizados com agitação para as amostras EB e SB.

Para a amostra EB a duração foi menor para os ensaios a pH natural. Quanto à amostra SB o tempo foi semelhante para todos os pH estudados.

Na amostra PUF a duração dos ensaios foi menor relativamente às outras amostras e muito semelhante em todos os ensaios, à excepção dos ensaios a pH 10, onde se notou uma ligeira variação no tempo de tratamento para as diferentes ddp aplicadas.

Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 estão as representações gráficas dos parâmetros analisados para os ensaios de electrocoagulação, para as amostras EB, SB e PUF, respectivamente.

A análise da figura 4.13, relativa aos ensaios com as amostras EB, permite concluir que:

- Nos ensaios realizados a pH 4, 6 e 10 a subida dos sólidos suspensos foi muito elevada, especialmente nos ensaios a pH 6 sem agitação. Isto pode ter acontecido devido à adição de ácido, pois verificou-se a formação de precipitado.
- Quanto à remoção de COD, nos ensaios a pH 10 foi muito pequena. Nos ensaios a pH 4 observou-se uma grande remoção da COD, seguindo-se a pH 6 e por fim os ensaios a pH natural, com uma remoção mais baixa, mas significativa.
- Os sólidos dissolvidos diminuíram em todos os ensaios, o que significa que formaram flocos, contribuindo assim para o aumento dos sólidos suspensos.

Nas amostra SB (figura 4.14) verifica-se que:

- Em geral, todos os parâmetros diminuíram em todos os ensaios. As exceções são para os sólidos suspensos em alguns ensaios.
- A remoção de COD mais acentuada foi para os ensaios a pH 4, sendo superior a 50%. Nos restantes ensaios houve uma diminuição da COD, embora não tão acentuada.
- Quanto às remoções de DOC no geral foram favoráveis para todos os ensaios.

Nos ensaios realizados à amostra PUF (figura 4.15) verificou-se que:

- Basicamente todos os parâmetros diminuíram, à excepção dos sólidos suspensos no ensaio a pH natural sem agitação 6 V, pH 6 sem agitação 4 V e pH 10 sem agitação 6 V.
- As remoções de COD e DOC variaram entre os 20 e os 40%, à excepção do ensaio a pH 10, em que as remoções foram ligeiramente inferiores.

Depois de analisados os resultados, escolheram-se as seguintes condições como as melhores para preparar as amostras para um posterior tratamento de oxidação anódica com o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD):

**EB** - pH 6 e natural, sem agitação, 5 V.

**SB** - pH 6, sem agitação, 5 V, e pH natural, sem agitação, 4 V.

**PUF** - pH 6, sem agitação, 5 V, e pH natural, sem agitação, 4 V.

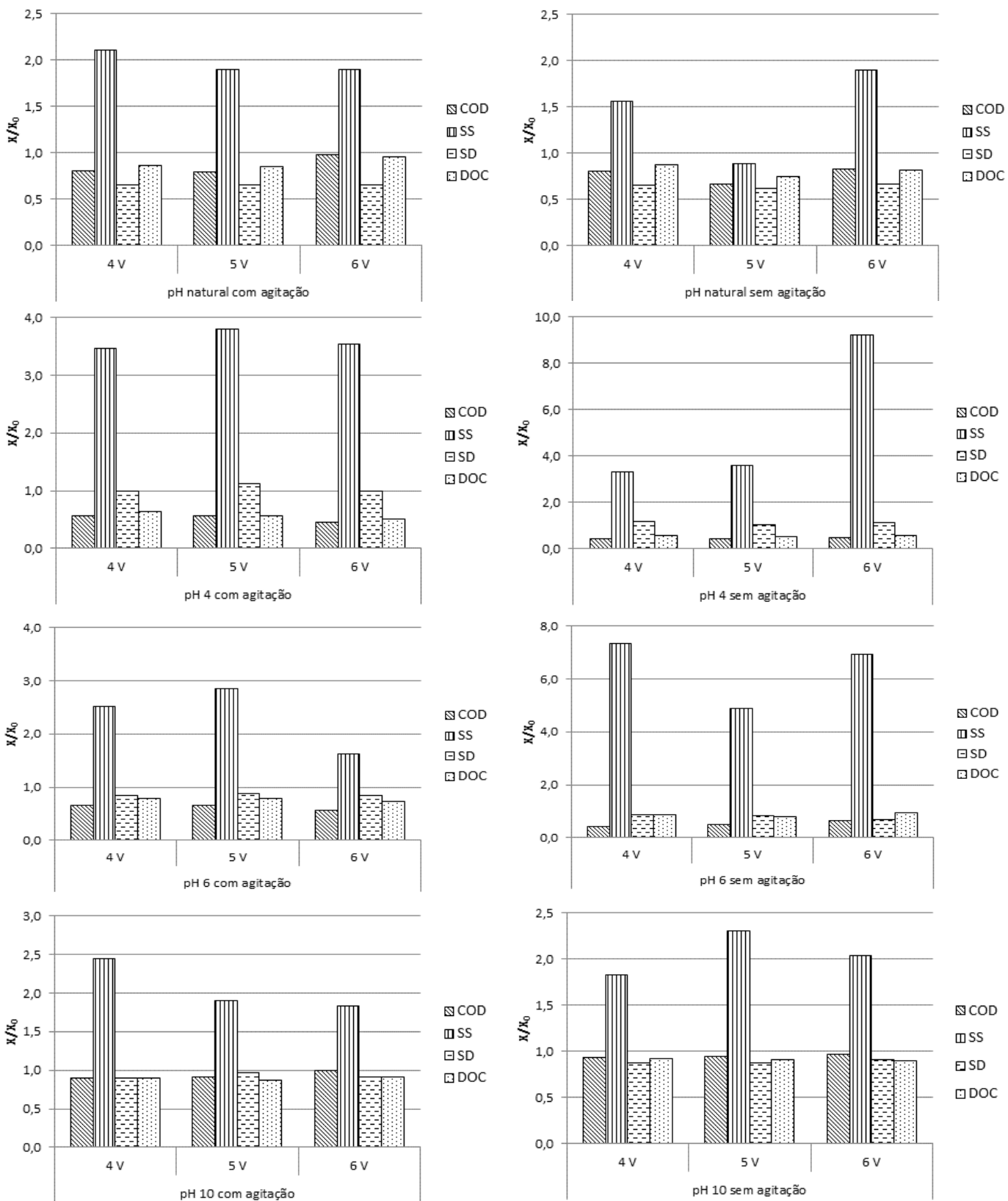


Figura 4.13 - Comparação dos valores de COD, SS, SD e DOC iniciais com os obtidos depois do tratamento electroquímico, para o EB.

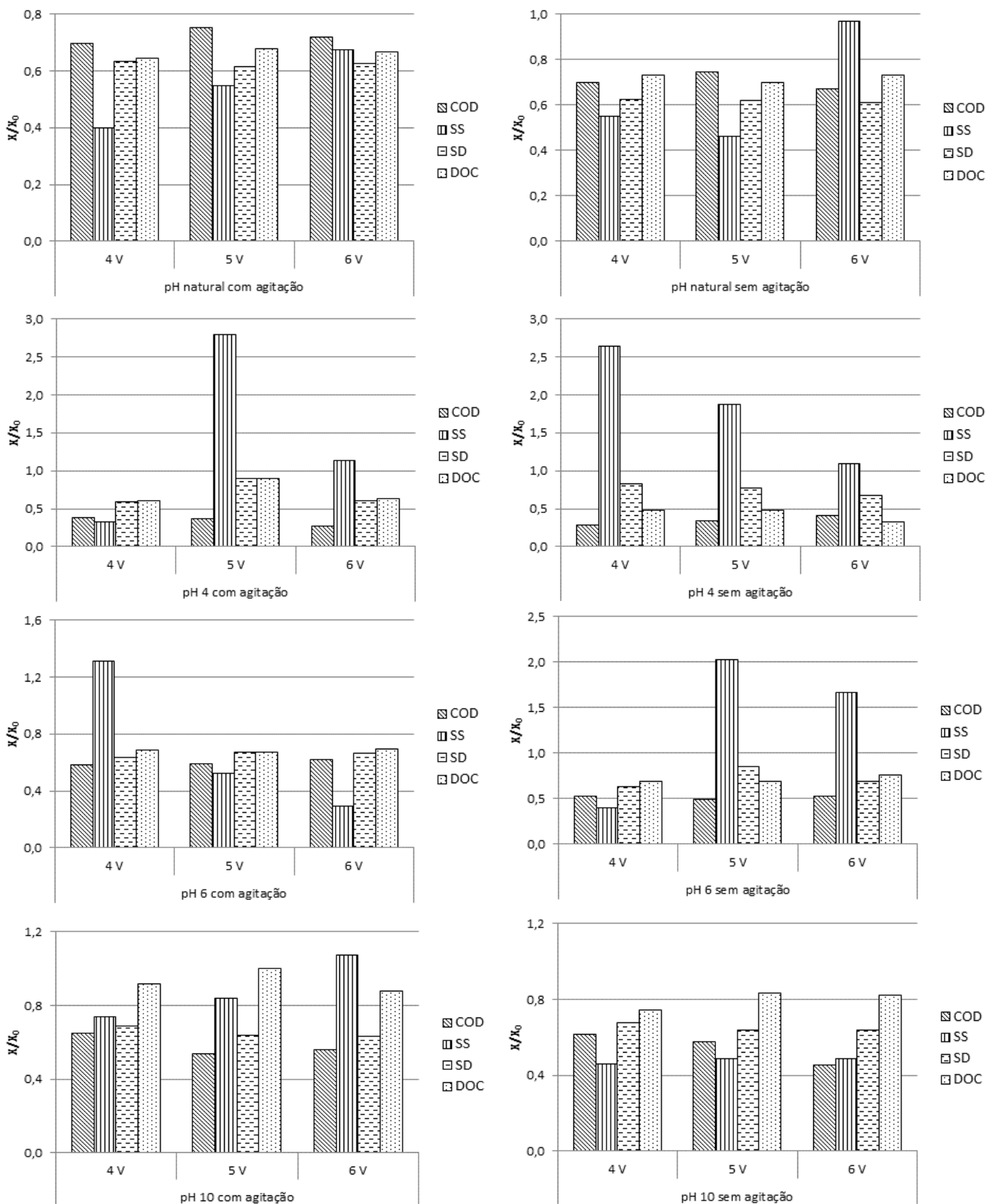


Figura 4.14 - Representações gráficas dos valores relativos de COD, SS, SD e DOC iniciais obtidos depois da electrocoagulação, para a amostra da SB.

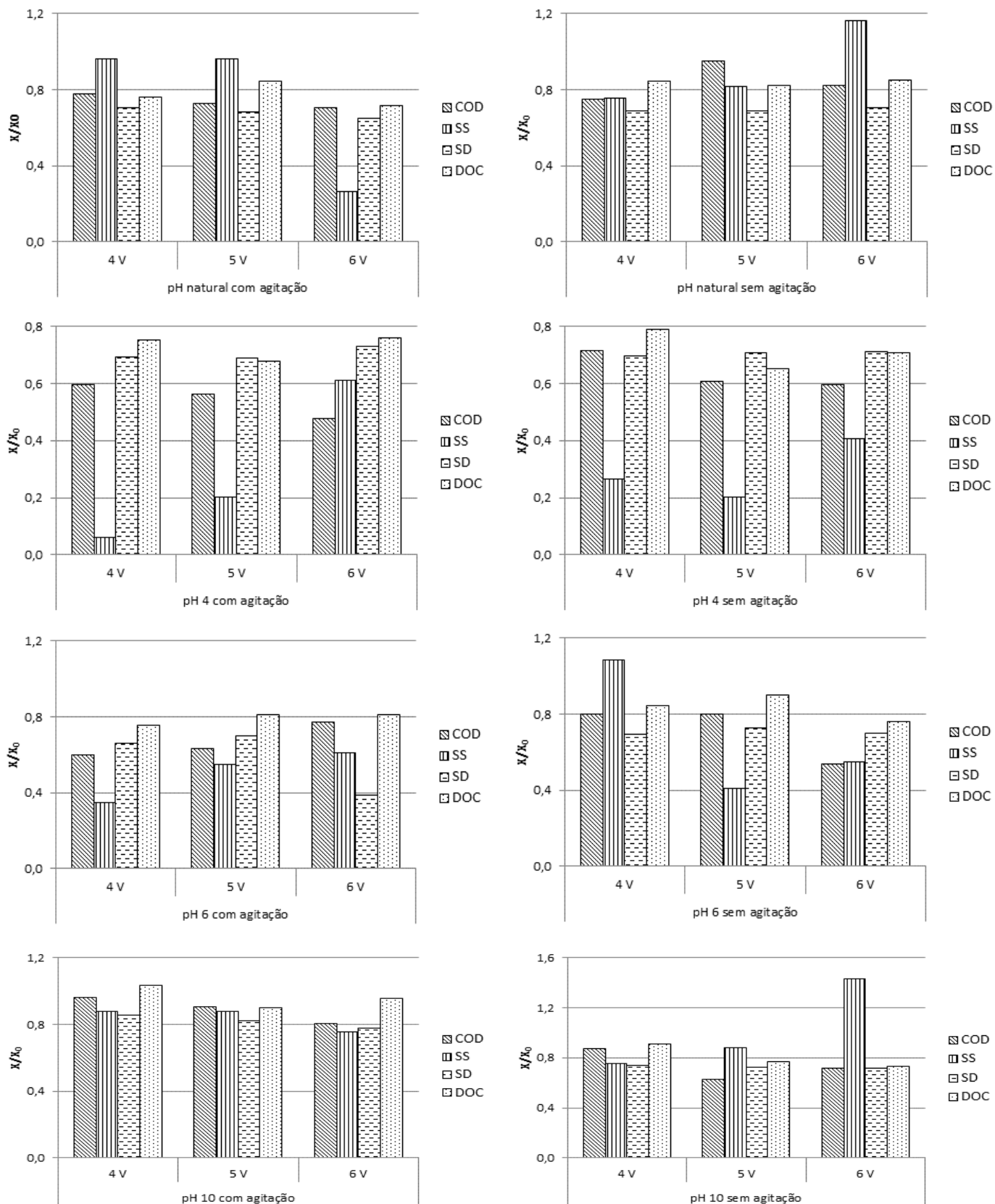


Figura 4.15 - Comparação dos valores dos parâmetros analisados para o tratamento de electrocoagulação da amostra PUF.

### 4.2.3 Resultados para as amostras após oxidação anódica com o ânodo de BDD

Uma vez escolhidas as melhores condições de electrocoagulação para prosseguir com o tratamento electroquímico, realizaram-se ensaios com volumes de cerca de 450 mL de EB, SB e PUF, de modo a obter a quantidade necessária para realizar a oxidação anódica. Descrevem-se, em seguida, os resultados obtidos nos ensaios de oxidação anódica com o ânodo de BDD, aplicando uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Nos resultados da oxidação anódica encontram-se a remoção da Absorvência para o c.d.o. de 250 nm. Os espectros de absorção das amostras retiradas ao longo do tratamento encontram-se em apêndice.

#### 4.2.3.1 ENTRADA DO BIOLÓGICO

Observando as figuras 4.16, 4.17 e 4.18, onde se apresentam as variações da COD, do TOC e da absorvência com o tempo e o aspecto das amostras recolhidas, verifica-se que:

- Tanto para a oxidação anódica com as amostras pré-tratadas a pH natural como a pH 6, a remoção de COD segue uma linha de tendência linear, o que nos leva a dizer que toda a corrente aplicada foi usada para a degradação de matéria orgânica.
- No ensaio da amostra com o pré-tratamento a pH 6, a remoção de COD foi mais elevada.
- É possível verificar, através da figura 4.18, a boa remoção de cor.

Quanto à remoção de TOC foi muito semelhante nos dois ensaios e a remoção de absorvência foi mais elevada no ensaio com pré-tratamento a pH 6.

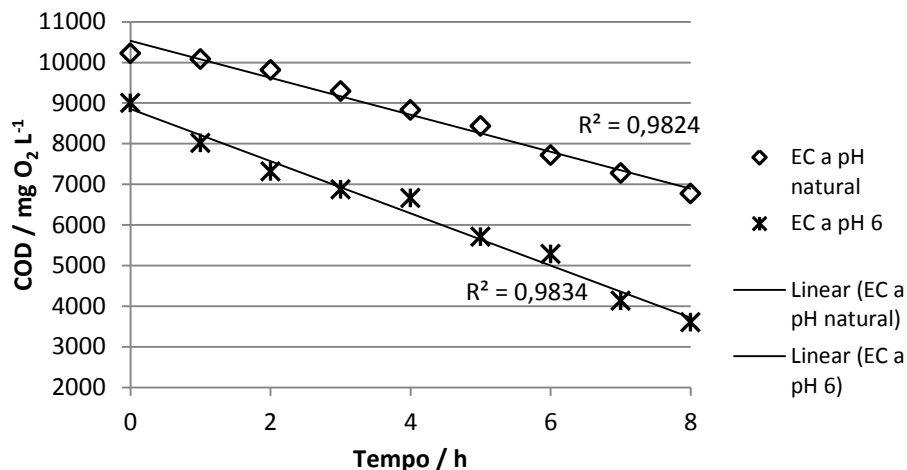


Figura 4.16 - Resultados das remoções relativas de COD para os ensaios realizados a pH natural e pH 6.

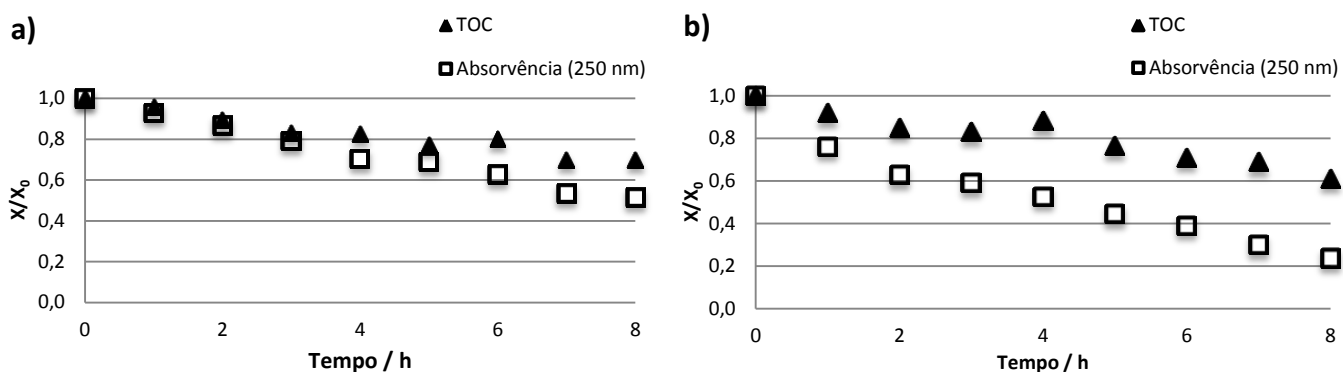


Figura 4.17 - Evolução da remoção relativa da COD, TOC e absorvência para a amostra proveniente da electrocoagulação a a) pH natural e a b) pH 6, sem agitação e aplicando uma ddp de 5 V.

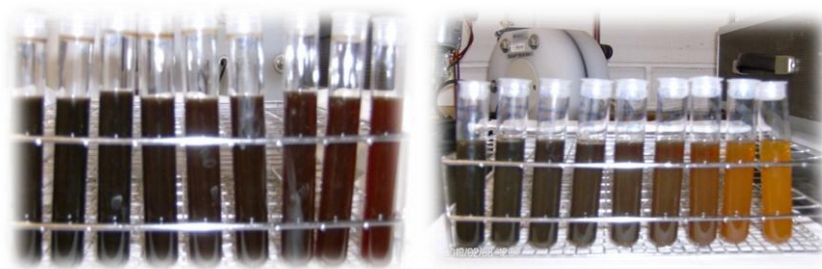


Figura 4.18 - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica a pH natural (esquerda) e a pH 6 (direita).

### 4.2.3.2 SAÍDA DO BIOLÓGICO

Nos resultados obtidos no tratamento de OA da amostra SB proveniente da electrodegradação (figuras 4.19 e 4.20) verificou-se que:

- A remoção de COD foi superior no ensaio realizado com a amostra que tinha sofrido um pré-tratamento a pH natural, não sendo a diferença de um ensaio para o outro muito significativa.
- A remoção de TOC e Absorvência foi muito semelhante nos dois ensaios.

Na figura 4.21 encontram-se as amostras retiradas ao longo dos ensaios, onde é possível verificar a remoção de cor muito semelhante em ambos os ensaios.

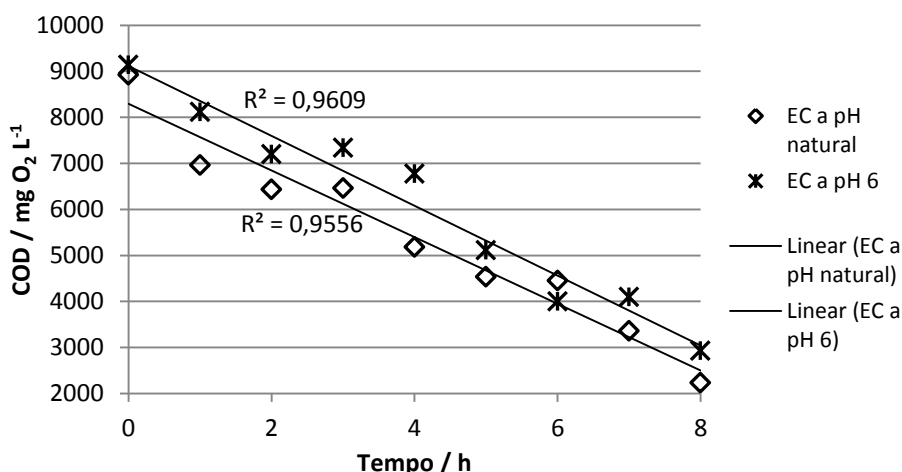


Figura 4.19 - Remoções relativas de COD para os diferentes ensaios de OA.

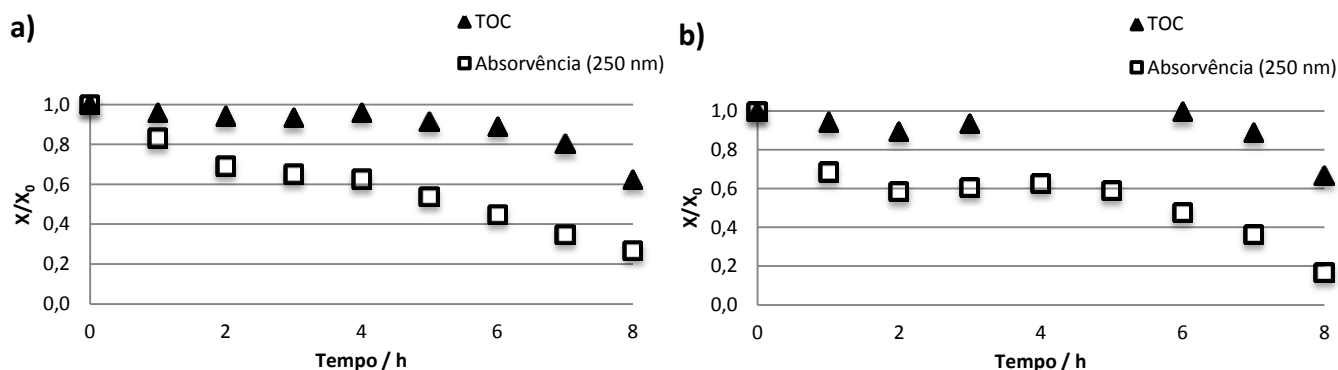


Figura 4.20 - Evolução da remoção relativa da COD, TOC e absorvência para a amostra proveniente da electrocoagulação a a) pH natural e 4 V e b) pH 6 e 5 V, ambas sem agitação.



Figura 4.21 - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica a pH natural (esquerda) e a pH 6 (direita).

### 4.2.3.3 PERMEADO DA ULTRA-FILTRAÇÃO

Nestas amostras obtiveram-se as melhores remoções (figuras 4.22 e 4.23), tendo sido a remoção de COD superior a 80% nos dois ensaios. A melhor remoção de COD foi obtida no ensaio realizado com amostra pré-tratada a pH 6, mas a melhor remoção de absorvência foi para a proveniente do ensaio a pH natural.

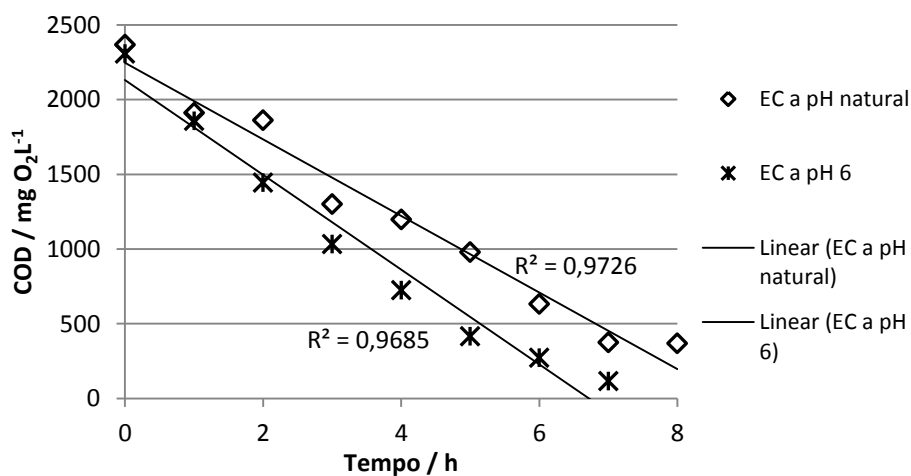
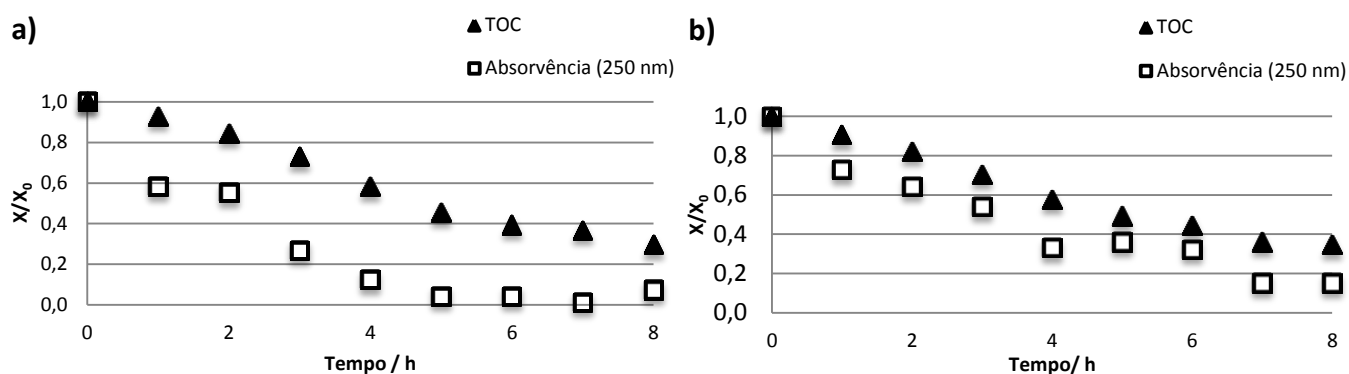


Figura 4.22 - Remoções relativas da COD para os os ensaios de AO a pH natural e pH 6.



**Figura 4.23** - Variação relativa da COD, do TOC e da absorvência para os ensaios realizados com o eléctrodo de BDD, com a amostra proveniente da electrocoagulação a a) pH natural sem agitação 4 V e b) pH 6 sem agitação 5 V.



**Figura 4.24** - Imagens das amostras obtidas durante a oxidação anódica a pH natural (esquerda) e a pH 6 (direita).

#### 4.2.3.4 Conclusões

Na tabela 4.21 encontram-se os valores da ddp lidos ao longo do tempo do tratamento de oxidação anódica. Na maior parte dos casos, nas amostras provenientes da electrocoagulação a pH 6 a ddp observada ao longo do tempo foi inferior, o que se traduz por uma redução no consumo energético, caso a remoção da carga orgânica seja idêntica. Ora como se pode observar na Tabela 4.22, efectivamente a redução do pH no ensaio de electrocoagulação também leva a melhores remoções da COD durante a OA.

A remoção do TOC foi significativa sendo ligeiramente superior para os ensaios com amostras pré-tratadas a pH 6 para as amostras EB e SB. Para a amostra PUF as remoções foram muito semelhantes nos dois ensaios.

**Tabela 4.21** - Variação das diferenças de potencial durante os ensaios de oxidação anódica para as amostras da EB, SB e PUF.

Tempo / h	ddp / V					
	EB		SB		PUF	
	EC pH natural	EC pH 6	EC pH natural	EC pH 6	EC pH natural	EC pH 6
0	13,8	10,8	8,9	8,9	10,4	9,5
1	8,6	8,9	8,6	8,7	7,4	7,7
2	8,5	7,1	8,4	8,7	7,4	7,1
3	8,2	6,8	7,9	8,6	7,3	7,1
4	8,0	6,8	7,2	8,4	7,1	7,0
5	8,4	6,9	7,1	8,0	7,1	7,5
6	8,1	7,0	6,9	7,7	7,1	6,5
7	8,3	7,3	6,8	7,7	6,9	6,6
8	8,9	7,3	6,9	7,7	7,0	6,6

**Tabela 4.22** - Resumo de todos os resultados obtidos para a amostra colhida em Novembro

Parâmetros	EB		SB		PUF	
	EC pH natural	EC pH 6	EC pH natural	EC pH 6	EC pH natural	EC pH 6
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) “ <i>tal qual</i> ”	12649		11587		3202	
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) Após electrocoagulação	10221	9002	8923	9139	2367	2307
COD (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) Após oxidação anódica	6766	3599	2235	2930	370	132
% Remoção de COD de electrocoagulação	19	29	23	21	26	28
% Remoção de COD na oxidação anódica	34	60	75	68	84	94
% Remoção de COD Total (24 h)	46	72	81	75	88	96
% Remoção de TOC total (24 h)	43	47	50	52	76	75
% Remoção de Absorvência	48	76	73	83	93	85

de 2010.

### 4.3 Resultados para o Azoto Orgânico Total e o Azoto Amoniacal Total

De seguida, nas tabelas 4.23 e 4.24, encontram-se os valores de azoto orgânico total e amoniacal, para as amostras *tal qual* e as finais do tratamento de oxidação anódica.

De um modo geral, o azoto total diminuiu quando realizado o tratamento de oxidação anódica. Para a amostra EB de Novembro, no ensaio realizado a pH 6 este valor aumentou, isto pode dever-se ao pH da amostra aliado a erro experimental na determinação. De qualquer modo, esta tendência também se verifica na determinação do azoto amoniacal.

O azoto amoniacal diminui em todas as amostras. Na amostra SB de Julho a remoção não foi muito elevada, mas o valor inicial também era baixo. Na amostra EB de Novembro a remoção foi muito boa para o ensaio a pH natural, mas a pH 6 foi mais baixa.

## AZOTO TOTAL

Tabela 4.23 - Valores de azoto total, iniciais e finais, para as diferentes amostras tratadas por EC seguida de OA.

	Julho						Novembro					
	EB		SB		PUF		EB		SB		PUF	
	j / mA cm <sup>-2</sup>						Pré - tratamento de EC					
	10	20	10	20	10	20	pH natural	pH 6	pH natural	pH 6	pH natural	pH 6
Amostra <i>tal qual</i>	2029		721		199		2548		543		216	
Final da OA	925	593	135	1	0,25	0	665	2759	106	76	0	0

## AZOTO AMONICAL

Tabela 4.24 - Valores de azoto amoniacal, iniciais e finais, para as diferentes amostras tratadas por EC seguida de OA.

	Julho						Novembro					
	EB		SB		PUF		EB		SB		PUF	
	j / mA cm <sup>-2</sup>						Pré-tratamento de EC					
	10	20	10	20	10	20	pH natural	pH 6	pH natural	pH 6	pH natural	pH 6
Amostra <i>tal qual</i>	1718		24		Não havia amostra		2533		176		92	
Final da OA	48	27	21	17	0,132	0	64	2063	19	4	0	0

## 5 Conclusões

O projecto desenvolvido teve como objectivos estudar as melhores condições experimentais para eliminação da carga poluente dos lixiviados e verificar a eficiência de tratamento, através de um pré-tratamento de electrocoagulação seguido de uma oxidação anódica, utilizando o eléctrodo de diamante dopado com boro (BDD). Foram estudados três tipos de lixiviados, colhidos em diferentes alturas do ano: entrada e saída do biológico e o permeado da ultrafiltração, recolhidos em Julho e Novembro de 2010.

As melhores condições experimentais obtidas para o tratamento de electrocoagulação foram:

- **Amostras de Julho**

Entrada do Biológico - pH natural sem agitação 4 V

Saída do Biológico - pH natural sem agitação 4 V

Permeado da Ultrafiltração - pH natural com agitação 6 V

- **Amostras de Novembro**

Entrada do Biológico - pH natural sem agitação 5 V e pH 6 sem agitação 5 V

Saída do Biológico - pH natural sem agitação 4 V e pH 6 sem agitação 5 V

Permeado da Ultrafiltração - pH natural sem agitação 4 V e pH 6 sem agitação 5 V

De acordo com os resultados apresentados e discutidos anteriormente, pode-se concluir que com o eléctrodo de BDD se conseguem elevadas eficiências de remoção de COD e de absorvência. As remoções de TOC não são tão significativas para o tempo de ensaio testado.

As melhores remoções em termos percentuais relativamente à electrocoagulação foram para as amostras de Julho, com excepção da amostra EB. Quanto à oxidação anódica, as melhores remoções foram em todas as amostras de Novembro de 2010, devido a estes ensaios terem sido realizados a uma densidade de corrente superior.

As condições experimentais consideradas como as melhores e as respectivas eficiências de remoção da COD de todo o sistema de tratamento, ou seja, electrocoagulação com posterior oxidação electroquímica, são de:

- **Amostras de Julho**

Entrada do Biológico - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 4 V, seguida de oxidação anódica a 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obtiveram, respectivamente, as remoções de COD de 19 % para o ensaio a 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Saída do Biológico - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 4 V, seguida de oxidação anódica a 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obtiveram, respectivamente, as remoções de COD de 72 e 77 %.

Permeado da Ultrafiltração - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 6 V, seguida de oxidação anódica a 10 e 20 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obtiveram, respectivamente, as remoções de COD de 93 e 96 %.

- **Amostras Novembro**

Entrada do Biológico - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 5 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 46%, e electrocoagulação a pH 6, sem agitação, a 5 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 72%.

Saída do Biológico - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 4 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 81%, e electrocoagulação a pH 6, sem agitação, a 5 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 75%.

Permeado da Ultrafiltração - electrocoagulação a pH natural, sem agitação, a 4 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 88%, e electrocoagulação a pH 6, sem agitação, a 5 V, seguida de oxidação anódica a 30 mA cm<sup>-2</sup>, em que se obteve uma remoção de COD de 96% para a amostra PUF.

As melhores remoções foram para o permeado da ultrafiltração, pois este também continha uma quantidade da matéria orgânica inicial inferior, que se encontra completamente dissolvida e, portanto, mais facilmente sofre oxidação electroquímica. Nas restantes amostras, as remoções em termos percentuais não foram tão elevadas, mas foram boas em termos absolutos, pois os valores iniciais eram muito elevados.

Quanto à remoção de azoto, o tratamento usado demonstrou-se eficaz tanto para o azoto total como para o azoto amoniacal. No geral, as remoções foram superiores a 50% para ambas as

determinações, excepto para a amostra EB de Novembro no ensaio realizado com um pré - tratamento de EC a pH 6.

Na determinação do azoto amoniacal para a amostra SB de Julho as remoções foram baixas mas o valor inicial também era baixo.

A maior eficácia revelou-se para a mostra PUF onde as remoções foram de praticamente 100% em ambas as determinações.

Em suma, podemos concluir que o pré-tratamento de electrocoagulação seguido de uma oxidação anódica com o eléctrodo de BDD é eficaz no tratamento de lixiviados mesmo quando a carga orgânica é elevada.

## Considerações Finais e perspectivas de trabalho futuro

De acordo com Deng e Englehardt (2007), a eficiência de remoção da COD no lixiviado no processo de oxidação electroquímica encontra-se entre 70 e 90%. Neste projecto de investigação as remoções obtidas no tratamento usado (EC seguida de OA) estão dentro desse intervalo, excepto para as amostras EB, tanto de Julho como Novembro. Para as amostras PUF a remoção chegou a ser superior a 90%.

São inúmeros os factores que podem influenciar a remoção da COD, sendo a densidade de corrente um desses factores. De acordo com dados existentes na literatura, para uma densidade de corrente de 25 mA cm<sup>-2</sup> a remoção de COD foi de 50% [Deng and Englehardt, 2007]. De um modo geral, neste trabalho, as remoções de COD na oxidação anódica foram superiores a 50% para quase todos os ensaios realizados, excepto para os ensaios a 10 mA cm<sup>-2</sup> das amostras EB e SB de Junho, 20 mA cm<sup>-2</sup> da amostra EB e para a amostra EB de Novembro utilizando um pré-tratamento de EC a pH natural.

Nas amostras de Novembro poder-se-ia atribuir as elevadas remoções de COD à variação de pH, mas também não se encontra uma relação linear entre a remoção de COD e o pH. Também segundo o relatado por Deng e Englehardt, 2007, a variação do pH não está relacionada com uma maior ou menor remoção de COD.

Quanto à electrocoagulação, no estudo realizado por Ilhan et al, 2008, usando eléctrodos de ferro, a remoção de COD obtida em 30 minutos, com um potencial de 8 V, foi de 33%. Neste caso, a comparação é difícil, mas apenas se encontrou remoções superiores à relatada para as amostras SB e PUF recolhidas em Julho, quando se utilizaram potenciais de 4 e 6 V respectivamente. Este autor também conclui que com os eléctrodos de alumínio as remoções alcançadas são superiores.

No estudo desenvolvido por Cabeza et al. (2007a), num tratamento de oxidação anódica, utilizando uma densidade de corrente entre 30 a 90 mA cm<sup>-2</sup> e com uma concentração inicial entre 480 e 2000

ppm de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , a remoção de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  foi de 100%. Neste trabalho, esta remoção apenas foi conseguida para a amostra PUF. A amostra SB de Julho tinha uma concentração inicial de azoto amoniacal de 24 ppm mas a remoção alcançada foi muito pequena.

**Assim, como perspectivas de trabalho futuro propõe-se:**

- Utilizar eléctrodos de alumínio para a electrocoagulação, pois apesar de estes serem mais caros, se as remoções alcançadas forem superiores utilizando menor energia, seria compensador.
- Determinar os metais presentes no lixiviado *tal qual*, no proveniente da EC e no final da OA seria interessante, para verificar o que acontece durante estes tratamentos.

## Bibliografia

Abbas, A. A.; Jingsong, G.; Ping, L. Z.; Ya, P. Y.; Al-Rekabi, W. S.; *Review on Landfill Leachate Treatments*; Journal of Applied Sciences Research; **5** 534-545, 2009

Anglada, Á.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; *Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate*; Journal of Hazardous Materials; **181** 729-735, 2010b

Anglada, Á.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; *Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications*; Emerging Technologies; **84** 1747-1755, 2009

Anglada, Á.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Mantzavinos, D.; Diamadopoulos, E.; *Boron-doped Diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products*; Water Research; **45** 828 - 838, 2010a

Atmaca, E.; *Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method*; Journal of Hazardous Materials; **163** 109-114, 2009

Aziz, S.Q.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.; Bashir, M. J.K.; Umar, M.; *Leachate characterization in semi-aerobic and anaerobic sanitary landfills: A comparative study*; Journal of Environmental Management; **91** 2608-2614, 2010

Bashir, M. J.K.; Isa, M. H.; Kutty, S. R. M.; Awang, Z. B.; Aziz, H. A.; Mohajeri, S.; Farooqi, I. H.; *Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation*; Waste Management; **29** 2534-2541, 2009

Cabeza, A.; Primo, Ó.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; *Definition of a clean process for the treatment of landfill leachates integration of electrooxidation and ion exchange technologies*; Separation Science and Technology; **42** 1585-1596, 2007b

Cabeza, A.; Urtiaga, A.; Rivero, Maria-José; Ortiz, I.; *Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation*; Journal of Hazardous Materials; **144** 715-719, 2007a

Chaudhari, L.; Murthy, Z. V. P.; *Treatment of landfill leachates by nanofiltration*; Journal of Environmental Management; **91** 1209-1217, 2010

Chen, G.; *Electrochemical technologies in wastewater treatment*; Separation and Purification Technology; **38** 11-41, 2004

Chiang, Li-Choung; Chang, Juu-En; Wen, Tem-Chin; *Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate*; Water Research; **29** 671-678, 1995

Chu, Y.; Zhang, Q.; Xu, D.; *Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process*; Journal of Environmental Engineering and Science; **7** 627-633, 2008

Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Eaton, A.D.; *Standard Methods for the examination of water and wastewater*; 20<sup>th</sup> Edition, 1999

Cominellis, C.; *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic pollutants for waste water treatment*; Electrochimica Acta; **39** 1857-1862, 1994

Cossu, R.; Polcaro, A.M.; Lavagnolo, M. C.; Mascia, M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; *Electrochemical Treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/ SnO<sub>2</sub> Anodes*; Environmental Science and Pollution Research; **32** 3570-3573, 1998

Deng, Y.; Englehardt, J. D.; *Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment*; Waste Management; **27** 380-388, 2007

Eggen, T.; Moeder, M.; Arukwe, A.; *Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants*; Science of the Total Environment; **408** 5147-5157; 2010

Enache, T. A.; Chiorcea-Paquim, Ana-Maria; Fatibello-Filho, O.; Oliveira-Brett, A. M.; *Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode*; Electrochemistry Communications; **11** 1342 - 1345, 2009

Ilhan, F.; Kurt, U.; Apaydin, O.; Gonullu, M. T.; *Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes*; Journal of Hazardous Materials; **154** 381-389, 2008

Ilhara, I.; Kanamura, K.; Shimada, E.; Watanabe, T.; *High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate*; IEEE Transactions on Applied Superconductivity; **14**, 2004

INR - Instituto dos Resíduos; *Resíduos Sólidos Urbanos*; 2002

Jiménez, L.; Alzaga, R.; Bayona, J. M.; *Determination of organic contaminants in landfill leachates: A review*; International Journal of Environmental Analytical Chemistry; **82** 415-430, 2002

Kjeldsen, P.; Barlaz, M. A.; Rooker, A. P.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. H.; *Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology; **32** 297-336, 2002

Labanowski, J.; Pallier, V.; Feuillede-Cathalifaud, G.; *Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate*; Journal of Hazardous Materials; **179** 166-172, 2010

Lei, Y., Shen, Z.; Huang, R.; Wang, W.; *Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation*; Water Research; **41** 2417-2426, 2007

Lin, S.; Chang, C. C.; *Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method*; Water Research; **34** 4243-4249, 2000

Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J.; *Electrocoagulation in water treatment em Electrochemistry for the environment*, editado por Christos Comninellis e Guohua Chen; 2010

Luong, J. H. T.; Male, K. B.; Glennon, J. D.; *Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications*; Analyst; **134** 1965-1979, 2009

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

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

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

Moraes, P. B.; Bertazzoli, R.; *Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor*; Chemosphere; **58** 41-46, 2005

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

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

Panniza, M.; Cerisola, G.; *Application of diamond electrodes to electrochemical processes*; Electrochimica Acta; **51** 191-199, 2005

Panniza, M.; *Importance of Electrode Materials in the Electrochemical Treatment of Wastewater containing organic pollutants em Electrochemistry for the environment*, editado por Christos Comninellis e Guohua Chen; 2010

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

PRONACI - Programa Nacional de Qualificação de Chefias Intermédias; Associação Empresarial de Portugal; Ambiente e Energia; 2002

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

Tsai, C. T.; Lin, S. T.; Shue, Y. C.; Su, P. L.; *Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills*; Water Research; **31** 3073-3081, 1997

Umar, M.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. S.; *Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate*; Waste Management; **30** 2113 - 2121, 2010

Urriaga, A.; Rueda, A.; Anglada, Á.; Ortiz, I.; *Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale*; Journal of Hazardous Materials; **166** 1530-1534, 2009

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

Wang, F.; Smith, D. W.; El-Din, M. G.; *Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment - A review*; Journal Environmental Engineering and Science; **2** 413-427, 2003

Wang, X.; Chen, S.; Gu, X.; Wang, K.; *Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process*; Waste Management; **29** 1354-1358, 2009

Zhang, H.; Ran, X.; Wu, X.; Zhang, D.; *Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology*; Journal of Hazardous Materials; **188** 261-268, 2011

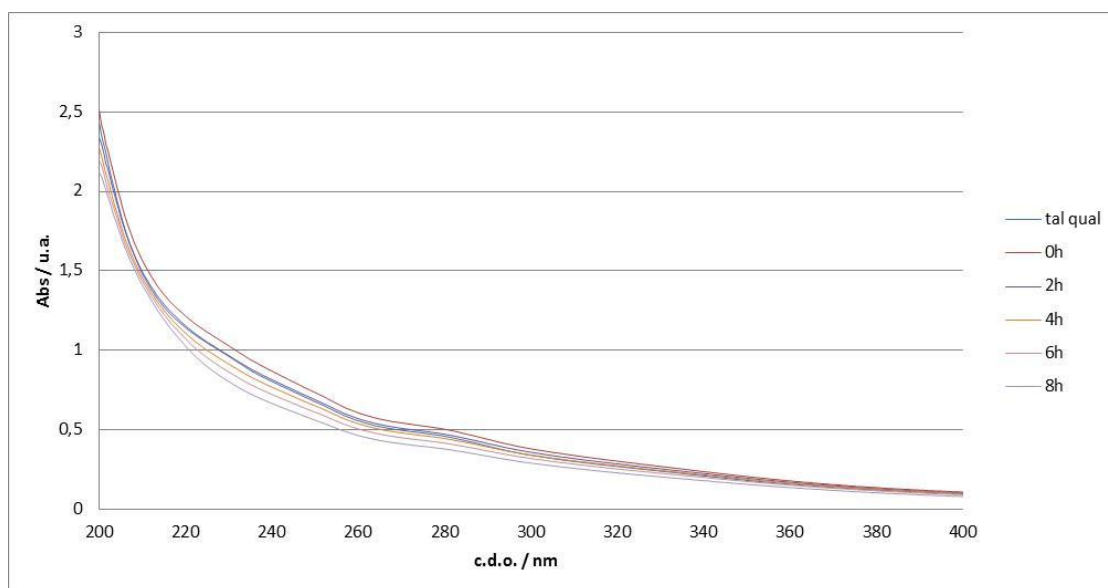
Zhang, H.; Zhang, D.; Zhou, J.; *Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method*; Journal of Hazardous Materials; **B135** 106-111, 2006

Zhao, G.; Pang, Y.; Gao, J.; Lv, B.; *Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode*; Journal of Hazardous Materials; **179** 1078-1083, 2010a

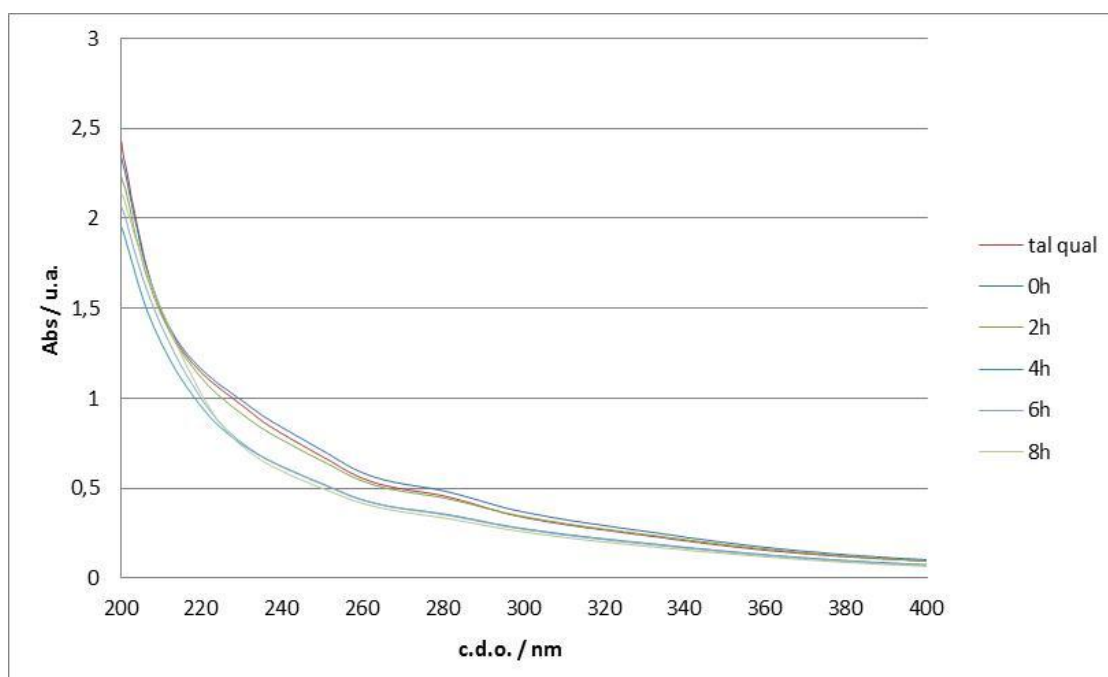
Zhao, X.; Qu, J.; Liu, H.; Wang, C.; Xiao, S.; Liu, R.; Liu, P.; Lan, H.; *Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor*; Bioresource Technology; **101** 865-869, 2010b

## Apêndices

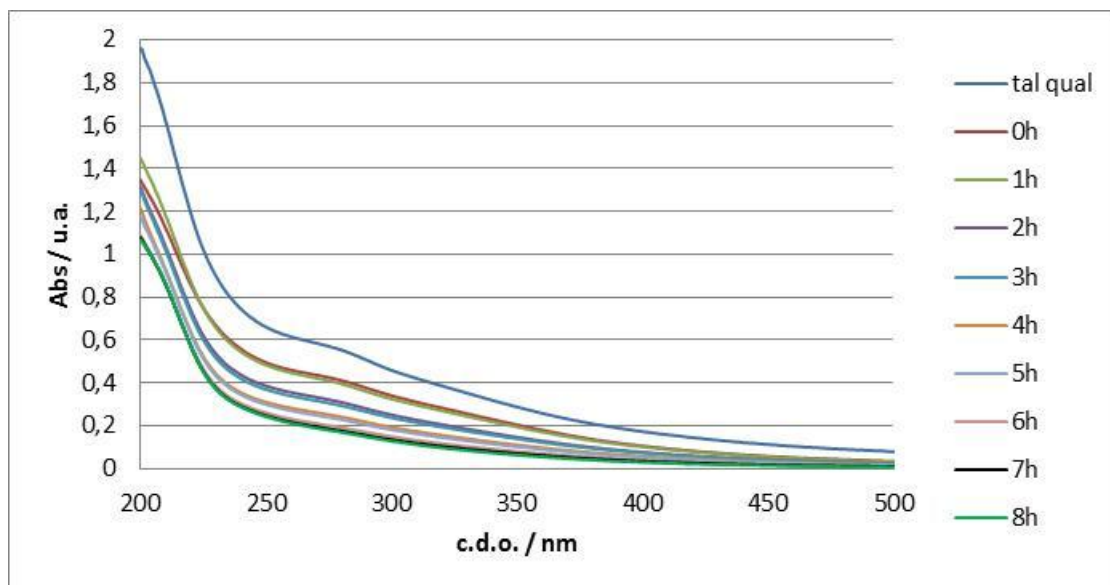
### Amostras de Julho



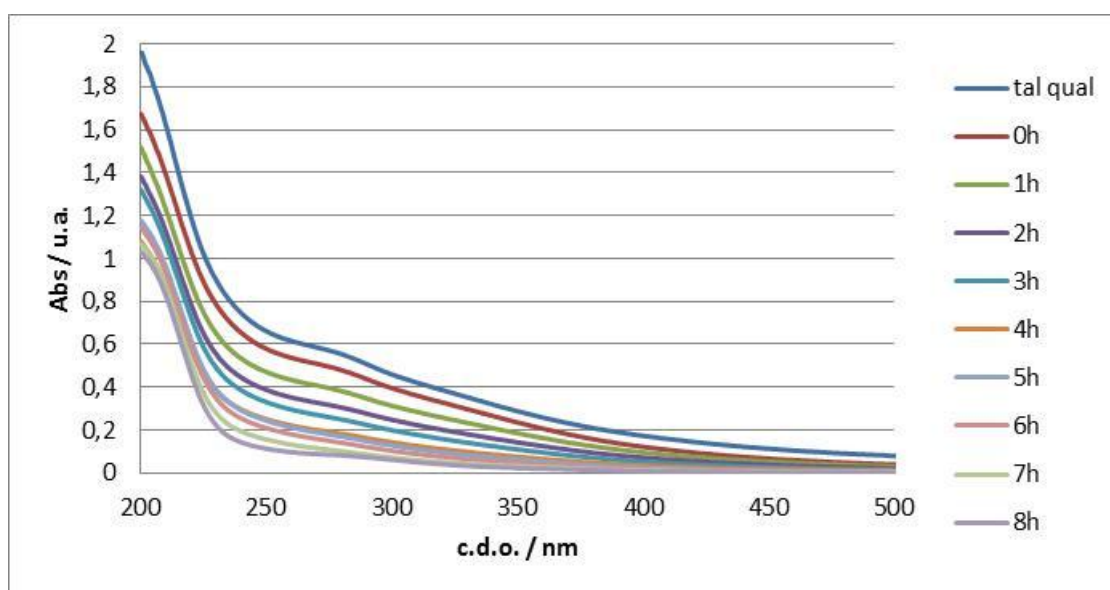
A1 - Espectros de absorção para o ensaio de OA a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  para a amostra EB.



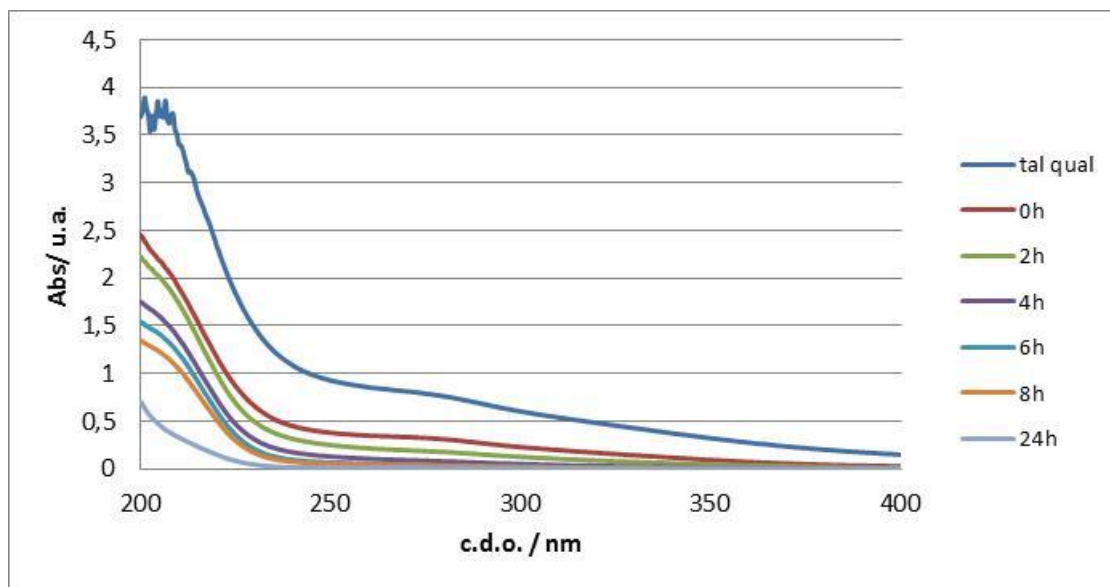
A2 - Espectros de absorção para o ensaio de OA a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  para a amostra EB.



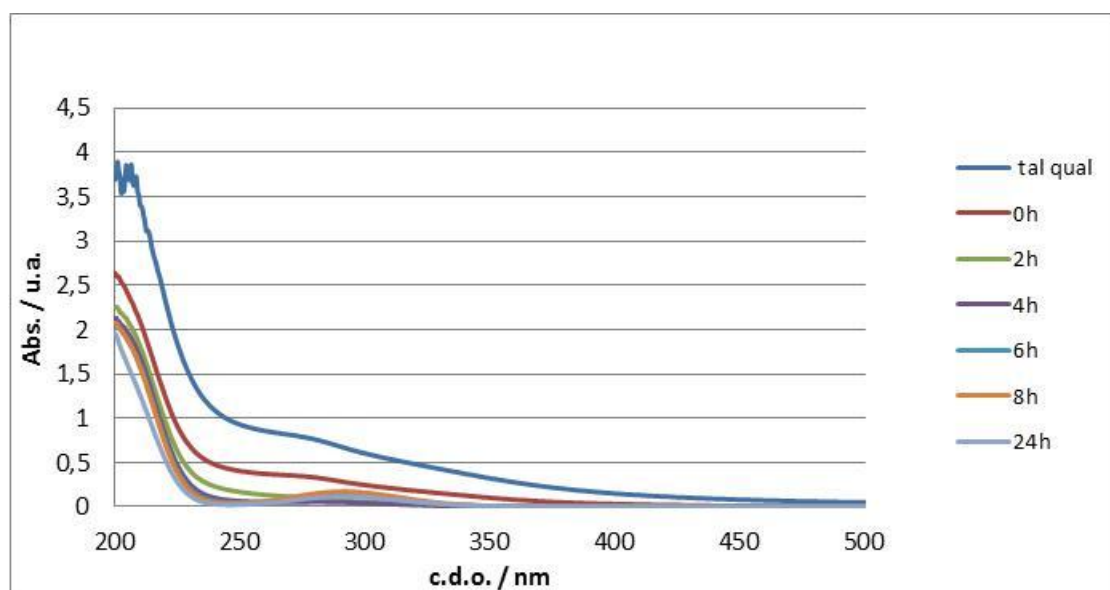
A3 - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo do tratamento de OA a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  para a amostra SB.



A4 - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo do tratamento de OA a  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  para a amostra SB.

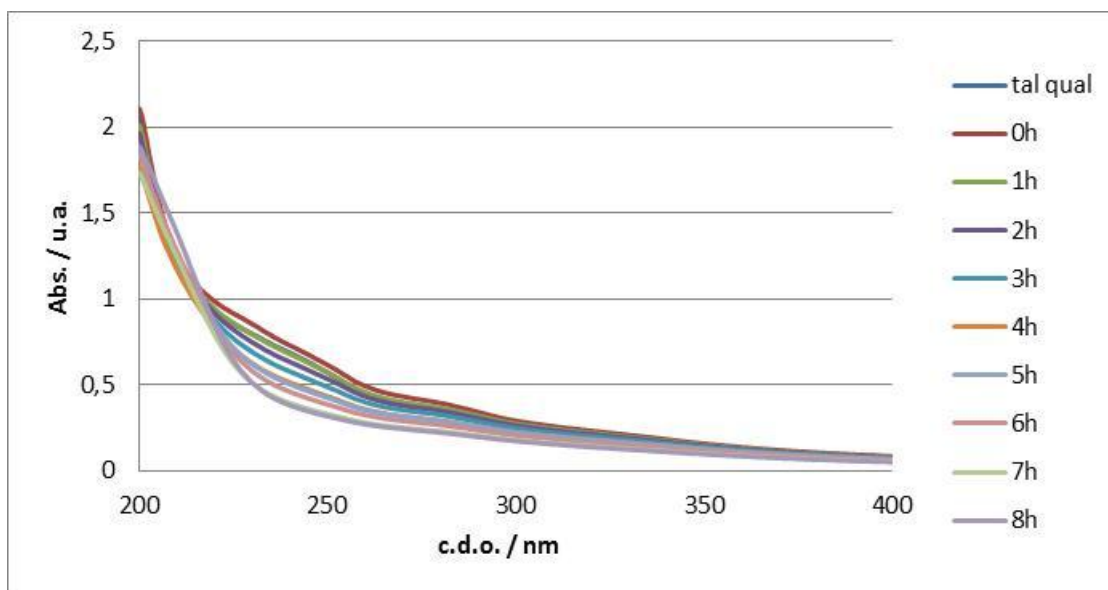


**A5** - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo das 24h de tratamento de OA a 10 mA cm<sup>-2</sup> para a amostra PUF.

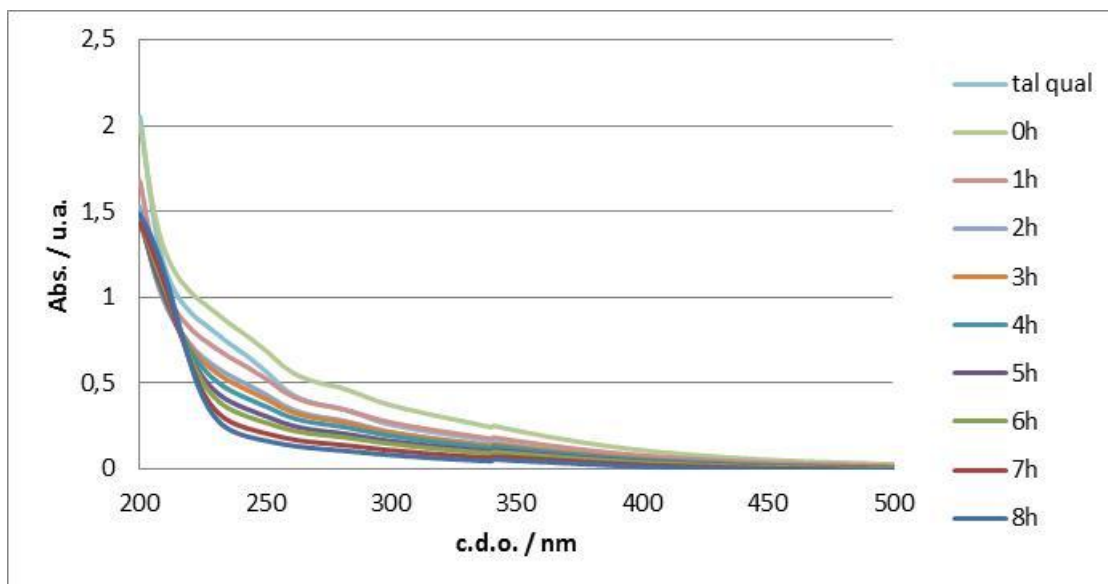


**A6** - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo das 24h de tratamento de OA a 20 mA cm<sup>-2</sup> para a amostra PUF.

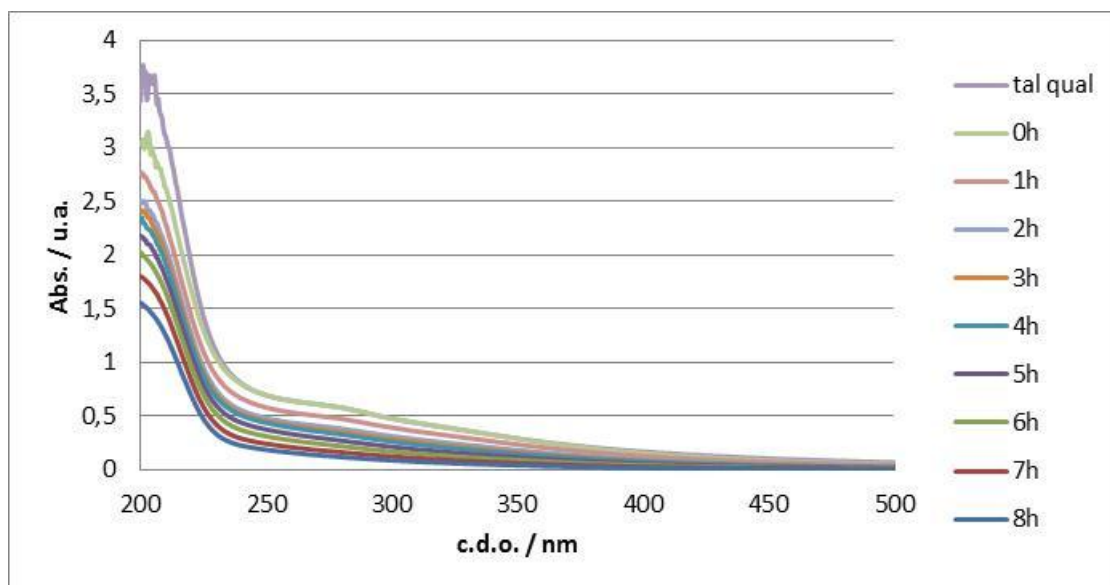
### Amostras de Novembro



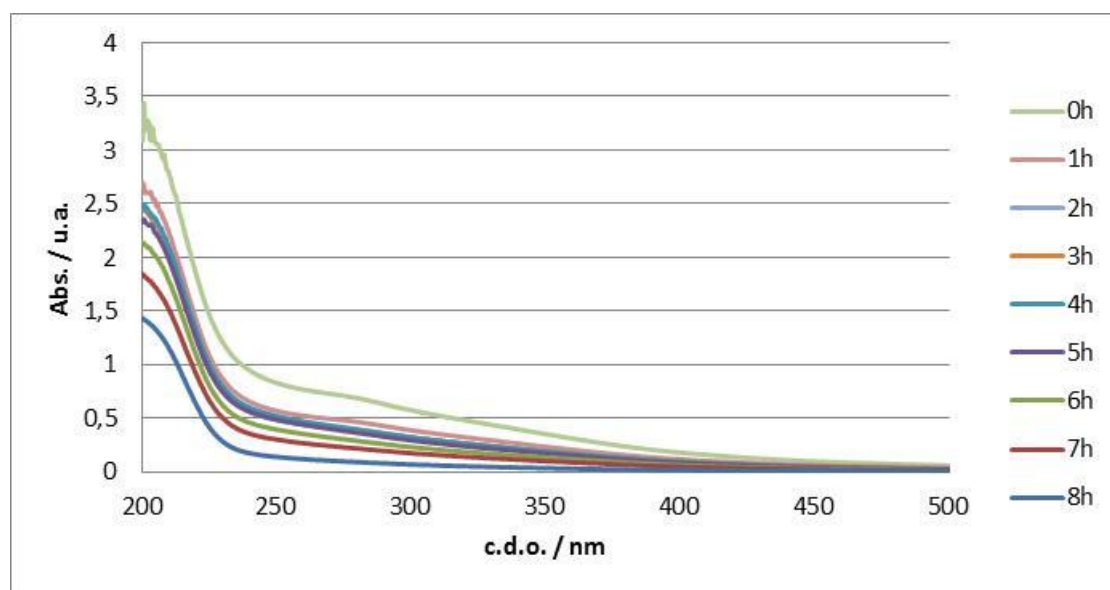
A7 - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo do tratamento de OA a pH natural para a amostra EB.



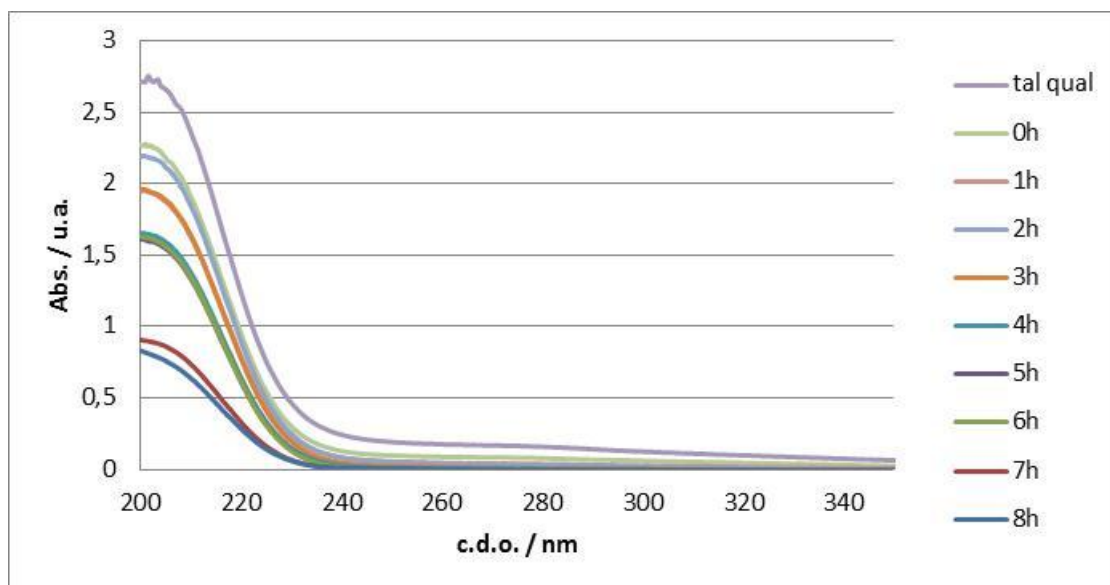
A8 - Espectros de absorção das amostras retiradas ao longo do tratamento de OA a pH 6 para a amostra EB.



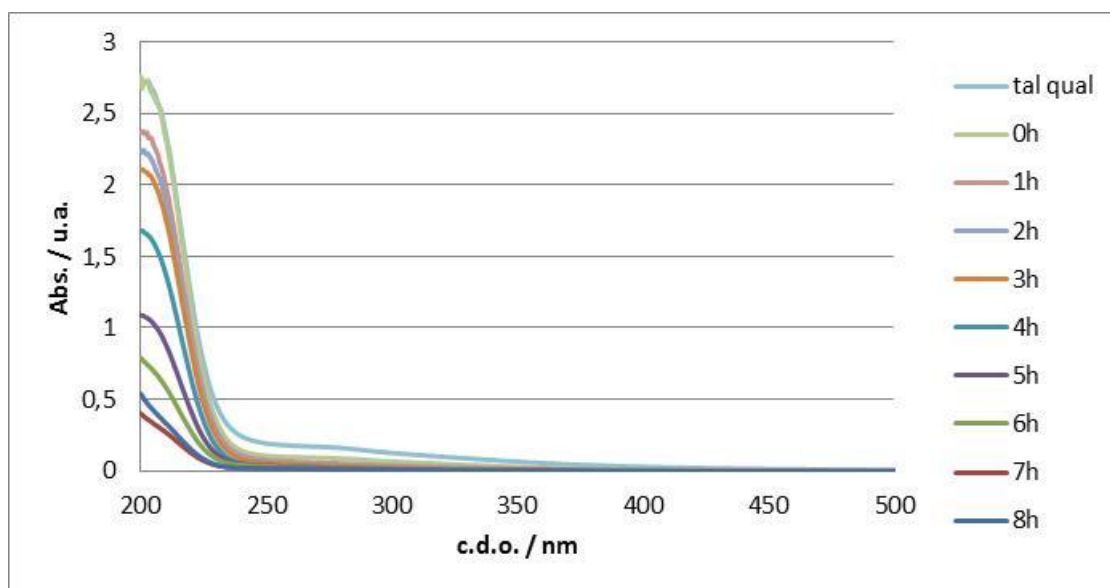
A9 - Espectros de absorção do ensaio realizado a pH natural para a amostra SB.



A10 - Espectros de absorção do ensaio realizado a pH 6 para a amostra SB.



A11 - Espectros de absorção do ensaio de OA realizado a pH natural para a amostra PUF.



A12 - Espectros de absorção do ensaio de OA realizado a pH 6 para a amostra PUF.

## Anexos

Anexo 1 - Procedimentos do Standard Methods para os sólidos suspensos e dissolvidos.

### Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

dryness on a steam bath or in a drying oven. Stir sample with a magnetic stirrer during transfer. If necessary, add successive sample portions to the same dish after evaporation. When evaporating in a drying oven, lower temperature to approximately 2°C below boiling to prevent splattering. Dry evaporated sample for at least 1 h in an oven at 103 to 105°C, cool dish in desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained, or until weight change is less than 4% of previous weight or 0.5 mg, whichever is less. When weighing dried sample, be alert to change in weight due to air exposure and/or sample degradation. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree within 5% of their average weight.

#### 4. Calculation

$$\text{mg total solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

$A$  = weight of dried residue + dish, mg, and  
 $B$  = weight of dish, mg.

#### 5. Precision

Single-laboratory duplicate analyses of 41 samples of water and wastewater were made with a standard deviation of differences of 6.0 mg/L.

#### 6. Bibliography

SYMONS, G.E. & B. MOREY. 1941. The effect of drying time on the determination of solids in sewage and sewage sludges. *Sewage Works J.* 13:936.

### 2540 C. Total Dissolved Solids Dried at 180°C

#### 1. General Discussion

*a. Principle:* A well-mixed sample is filtered through a standard glass fiber filter, and the filtrate is evaporated to dryness in a weighed dish and dried to constant weight at 180°C. The increase in dish weight represents the total dissolved solids. This procedure may be used for drying at other temperatures.

The results may not agree with the theoretical value for solids calculated from chemical analysis of sample (see above). Approximate methods for correlating chemical analysis with dissolved solids are available.<sup>1</sup> The filtrate from the total suspended solids determination (Section 2540D) may be used for determination of total dissolved solids.

*b. Interferences:* See Section 2540A.2 and Section 2540B.1. Highly mineralized waters

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

with a considerable calcium, magnesium, chloride, and/or sulfate content may be hygroscopic and require prolonged drying, proper desiccation, and rapid weighing. Samples high in bicarbonate require careful and possibly prolonged drying at 180°C to insure complete conversion of bicarbonate to carbonate. Because excessive residue in the dish may form a water-trapping crust, limit sample to no more than 200 mg residue.

### 2. Apparatus

Apparatus listed in Section 2540B.2a - h is required, and in addition:

- a. *Glass-fiber filter disks* #(47)\* without organic binder.
- b. *Filtration apparatus*: One of the following, suitable for the filter disk selected:
  - 1) *Membrane filter funnel*.
  - 2) *Gooch crucible*, 25-mL to 40-mL capacity, with Gooch crucible adapter.
  - 3) *Filtration apparatus* with reservoir and coarse (40- to 60- $\mu$ m) fritted disk as filter support. †
- c. *Suction flask*, of sufficient capacity for sample size selected.
- d. *Drying oven*, for operation at  $180 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3. Procedure

a. *Preparation of glass-fiber filter disk*: If pre-prepared glass fiber filter disks are used, eliminate this step. Insert disk with wrinkled side up into filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL volumes of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water. Discard washings.

b. *Preparation of evaporating dish*: If volatile solids are to be measured, ignite cleaned evaporating dish at 550°C for 1 h in a muffle furnace. If only total dissolved solids are to be measured, heat clean dish to  $180 \pm 2^\circ\text{C}$  for 1 h in an oven. Store in desiccator until needed. Weigh immediately before use.

c. *Selection of filter and sample sizes*: Choose sample volume to yield between 2.5 and 200 mg dried residue. If more than 10 min are required to complete filtration, increase filter size or decrease sample volume.

d. *Sample analysis*: Stir sample with a magnetic stirrer and pipet a measured volume onto a glass-fiber filter with applied vacuum. Wash with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and continue suction for about 3 min after filtration is complete. Transfer total filtrate (with washings) to a weighed evaporating dish and evaporate to dryness on a steam bath or in a drying oven. If necessary, add successive portions to the same dish after evaporation. Dry evaporated sample for at least 1 h in an oven at  $180 \pm 2^\circ\text{C}$ , cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat drying cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree within 5% of their

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

average weight. If volatile solids are to be determined, follow procedure in Section 2540E.

### 4. Calculation

$$\text{mg total dissolved solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

*A* = weight of dried residue + dish, mg, and

*B* = weight of dish, mg.

### 5. Precision

Single-laboratory analyses of 77 samples of a known of 293 mg/L were made with a standard deviation of differences of 21.20 mg/L.

### 6. Reference

1. SOKOLOFF, V.P. 1933. Water of crystallization in total solids of water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:336.

### 7. Bibliography

HOWARD, C.S. 1933. Determination of total dissolved solids in water analysis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 5:4.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. 1974. Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases. Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Chap. A1. U.S. Geological Surv., Washington, D.C.

## 2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103–105°C

### 1. General Discussion

*a. Principle:* A well-mixed sample is filtered through a weighed standard glass-fiber filter and the residue retained on the filter is dried to a constant weight at 103 to 105°C. The increase in weight of the filter represents the total suspended solids. If the suspended material clogs the filter and prolongs filtration, it may be necessary to increase the diameter of the filter or decrease the sample volume. To obtain an estimate of total suspended solids, calculate the difference between total dissolved solids and total solids.

*b. Interferences:* See Section 2540A.2 and Section 2540B.1. Exclude large floating particles or submerged agglomerates of nonhomogeneous materials from the sample if it is determined that their inclusion is not representative. Because excessive residue on the filter may form a

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

water-entrapping crust, limit the sample size to that yielding no more than 200 mg residue. For samples high in dissolved solids thoroughly wash the filter to ensure removal of dissolved material. Prolonged filtration times resulting from filter clogging may produce high results owing to increased colloidal materials captured on the clogged filter.

### 2. Apparatus

Apparatus listed in Section 2540B.2 and Section 2540C.2 is required, except for evaporating dishes, steam bath, and 180°C drying oven. In addition:

*Aluminum weighing dishes.*

### 3. Procedure

*a. Preparation of glass-fiber filter disk:* If pre-prepared glass fiber filter disks are used, eliminate this step. Insert disk with wrinkled side up in filtration apparatus. Apply vacuum and wash disk with three successive 20-mL portions of reagent-grade water. Continue suction to remove all traces of water, turn vacuum off, and discard washings. Remove filter from filtration apparatus and transfer to an inert aluminum weighing dish. If a Gooch crucible is used, remove crucible and filter combination. Dry in an oven at 103 to 105°C for 1 h. If volatile solids are to be measured, ignite at 550°C for 15 min in a muffle furnace. Cool in desiccator to balance temperature and weigh. Repeat cycle of drying or igniting, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until weight change is less than 4% of the previous weighing or 0.5 mg, whichever is less. Store in desiccator until needed.

*b. Selection of filter and sample sizes:* Choose sample volume to yield between 2.5 and 200 mg dried residue. If volume filtered fails to meet minimum yield, increase sample volume up to 1 L. If complete filtration takes more than 10 min, increase filter diameter or decrease sample volume.

*c. Sample analysis:* Assemble filtering apparatus and filter and begin suction. Wet filter with a small volume of reagent-grade water to seat it. Stir sample with a magnetic stirrer at a speed to shear larger particles, if practical, to obtain a more uniform (preferably homogeneous) particle size. Centrifugal force may separate particles by size and density, resulting in poor precision when point of sample withdrawal is varied. While stirring, pipet a measured volume onto the seated glass-fiber filter. For homogeneous samples, pipet from the approximate midpoint of container but not in vortex. Choose a point both middepth and midway between wall and vortex. Wash filter with three successive 10-mL volumes of reagent-grade water, allowing complete drainage between washings, and continue suction for about 3 min after filtration is complete. Samples with high dissolved solids may require additional washings. Carefully remove filter from filtration apparatus and transfer to an aluminum weighing dish as a support. Alternatively, remove the crucible and filter combination from the crucible adapter if a Gooch crucible is used. Dry for at least 1 h at 103 to 105°C in an oven, cool in a desiccator to balance temperature, and weigh. Repeat the cycle of drying, cooling, desiccating, and weighing until a constant weight is obtained or until the weight change is less than 4% of the previous weight or 0.5 mg, whichever is less. Analyze at least 10% of all samples in duplicate. Duplicate determinations should agree

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

within 5% of their average weight. If volatile solids are to be determined, treat the residue according to 2540E.

### 4. Calculation

$$\text{mg total suspended solids/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{sample volume, mL}}$$

where:

$A$  = weight of filter + dried residue, mg, and  
 $B$  = weight of filter, mg.

### 5. Precision

The standard deviation was 5.2 mg/L (coefficient of variation 33%) at 15 mg/L, 24 mg/L (10%) at 242 mg/L, and 13 mg/L (0.76%) at 1707 mg/L in studies by two analysts of four sets of 10 determinations each.

Single-laboratory duplicate analyses of 50 samples of water and wastewater were made with a standard deviation of differences of 2.8 mg/L.

### 6. Bibliography

- DEGEN, J. & F.E. NUSSBERGER. 1956. Notes on the determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 28:237.
- CHANIN, G., E.H. CHOW, R.B. ALEXANDER & J. POWERS. 1958. Use of glass fiber filter medium in the suspended solids determination. *Sewage Ind. Wastes* 30:1062.
- NUSBAUM, I. 1958. New method for determination of suspended solids. *Sewage Ind. Wastes* 30:1066.
- SMITH, A.L. & A.E. GREENBERG. 1963. Evaluation of methods for determining suspended solids in wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 35:940.
- WYCKOFF, B.M. 1964. Rapid solids determination using glass fiber filters. *Water Sewage Works* 111:277.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1975. A Preliminary Review of Analytical Methods for the Determination of Suspended Solids in Paper Industry Effluents for Compliance with EPA-NPDES Permit Terms. Spec. Rep. No. 75-01. National Council of the Paper Industry for Air & Stream Improvement, New York, N.Y.
- NATIONAL COUNCIL OF THE PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. 1977. A Study of the Effect of Alternate Procedures on Effluent Suspended Solids Measurement. Stream Improvement Tech. Bull. No. 291, National Council of the Paper Industry for Air & Stream Improvement, New York, N.Y.
- TREES, C.C. 1978. Analytical analysis of the effect of dissolved solids on suspended solids

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

**Anexo 2 - Procedimento da COD pelo método titrimétrico em refluxo fechado.****Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater****7. Reference**

1. PITWELL, L.R. 1983. Standard COD. *Chem. Brit.* 19:907.

**8. Bibliography**

- MOORE, W.A., R.C. KRONER & C.C. RUCHHOFT. 1949. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal. Chem.* 21:953.
- MEDALIA, A.I. 1951. Test for traces of organic matter in water. *Anal. Chem.* 23:1318.
- MOORE, W.A., F.J. LUDZACK & C.C. RUCHHOFT. 1951. Determination of oxygen-consumed values of organic wastes. *Anal. Chem.* 23:1297.
- DOBBS, R.A. & R.T. WILLIAMS. 1963. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal. Chem.* 35:1064.

**5220 C. Closed Reflux, Titrimetric Method****1. General Discussion**

*a. Principle:* See Section 5220B.1a.

*b. Interferences and limitations:* See Section 5220A.2. Volatile organic compounds are more completely oxidized in the closed system because of longer contact with the oxidant. Before each use inspect culture-tube caps for breaks in the TFE liner. Select culture-tube size according to block heater capacity and degree of sensitivity desired. Use the 25- × 150-mm tube for samples with low COD content because a larger volume sample can be treated.

This procedure is applicable to COD values between 40 and 400 mg/L. Obtain higher values by dilution. Alternatively, use higher concentrations of dichromate digestion solution to determine greater COD values. COD values of 100 mg/L or less can be obtained by using a more dilute dichromate digestion solution or a more dilute FAS titrant. Overall accuracy can be improved by using an FAS titrant which is less than the 0.10M solution specified below. Higher dichromate concentrations or reduced FAS concentrations probably require titrations to be done in a separate vessel, rather than in the digestion vessel, because of the volumes of titrant required.

**2. Apparatus**

*a. Digestion vessels:* Preferably use borosilicate culture tubes, 16- × 100-mm, 20- × 150-mm, or 25- × 150-mm, with TFE-lined screw caps. Alternatively, use borosilicate ampules, 10-mL capacity, 19- to 20-mm diam.

Digestion vessels with premixed reagents and other accessories are available from commercial suppliers. Contact supplier for specifications. \*(104)

*b. Block heater* or similar device to operate at  $150 \pm 2^\circ\text{C}$ , with holes to accommodate digestion vessels. Use of culture tubes probably requires the caps to be outside the vessel to

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

protect caps from heat. CAUTION: Do not use an oven because of the possibility of leaking samples generating a corrosive and possibly explosive atmosphere. Also, culture tube caps may not withstand the 150°C temperature in an oven.

c. *Microburet*.

d. *Ampule sealer*: Use only a mechanical sealer to insure strong, consistent seals.

### 3. Reagents

a. *Standard potassium dichromate digestion solution, 0.01667M*: Add to about 500 mL distilled water 4.903 g  $K_2Cr_2O_7$ , primary standard grade, previously dried at 150°C for 2 h, 167 mL conc  $H_2SO_4$ , and 33.3 g  $HgSO_4$ . Dissolve, cool to room temperature, and dilute to 1000 mL.

b. *Sulfuric acid reagent*: See Section 5220B.3b.

c. *Ferriin indicator solution*: See Section 5220B.3c. Dilute this reagent by a factor of 5 (1 + 4).

d. *Standard ferrous ammonium sulfate titrant (FAS), approximately 0.10M*: Dissolve 39.2 g  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  in distilled water. Add 20 mL conc  $H_2SO_4$ , cool, and dilute to 1000 mL. Standardize solution daily against standard  $K_2Cr_2O_7$  digestion solution as follows:

Pipet 5.00 mL digestion solution into a small beaker. Add 10 mL reagent water to substitute for sample. Cool to room temperature. Add 1 to 2 drops diluted ferriin indicator and titrate with FAS titrant.

Molarity of FAS solution

$$= \frac{\text{Volume } 0.01667M \text{ } K_2Cr_2O_7 \text{ solution titrated, mL}}{\text{Volume FAS used in titration, mL}} \times 0.1000$$

e. *Sulfamic acid*: See Section 5220B.3j.

f. *Potassium hydrogen phthalate standard*: See Section 5220B.3g.

### 4. Procedure

Wash culture tubes and caps with 20%  $H_2SO_4$  before first use to prevent contamination.

Refer to Table 5220:I for proper sample and reagent volumes. Make volumetric measurements as accurate as practical; use Class A volumetric ware. The most critical volumes are of the sample and digestion solution. Use a microburet for titrations. Measure  $H_2SO_4$  to  $\pm 0.1$  mL. The use of hand-held pipettors with non-wetting (polyethylene) pipet tips is practical and adequate. Place sample in culture tube or ampule and add digestion solution. Carefully run sulfuric acid reagent down inside of vessel so an acid layer is formed under the sample-digestion solution layer.

Tightly cap tubes or seal ampules, and invert each several times to mix completely. CAUTION: Wear face shield and protect hands from heat produced when contents of vessels are mixed. Mix

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

*thoroughly before applying heat to prevent local heating of vessel bottom and possible explosive reaction.*

Place tubes or ampules in block digester preheated to 150°C and reflux for 2 h behind a protective shield. CAUTION: *These sealed vessels may be under pressure from gases generated during digestion. Wear face and hand protection when handling. If sulfuric acid is omitted or reduced in concentration, very high and dangerous pressures will be generated at 150°C.* Cool to room temperature and place vessels in test tube rack. Some mercuric sulfate may precipitate out but this will not affect the analysis. Remove culture tube caps and add small TFE-covered magnetic stirring bar. If ampules are used, transfer contents to a larger container for titrating. Add 0.05 to 0.10 mL (1 to 2 drops) ferroin indicator and stir rapidly on magnetic stirrer while titrating with standardized 0.10M FAS. The end point is a sharp color change from blue-green to reddish brown, although the blue-green may reappear within minutes. In the same manner reflux and titrate a blank containing the reagents and a volume of distilled water equal to that of the sample.

### 5. Calculation

$$\text{COD as mg O}_2\text{/L} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL sample}}$$

where:

*A* = mL FAS used for blank,

*B* = mL FAS used for sample,

*M* = molarity of FAS, and

8000 = milliequivalent weight of oxygen × 1000 mL/L.

Preferably analyze samples in duplicate because of small sample size. Samples that are inhomogeneous may require multiple determinations for accurate analysis. Results should agree within ±5% of their average unless the condition of the sample dictates otherwise.

### 6. Precision and Bias

Sixty synthetic samples containing potassium hydrogen phthalate and NaCl were tested by six laboratories. At an average COD of 195 mg O<sub>2</sub>/L in the absence of chloride, the standard deviation was ±11 mg O<sub>2</sub>/L (coefficient of variation, 5.6%). At an average COD of 208 mg O<sub>2</sub>/L and 100 mg Cl<sup>-</sup>/L, the standard deviation was ±10 mg O<sub>2</sub>/L (coefficient of variation, 4.8%).

## 5220 D. Closed Reflux, Colorimetric Method

### 1. General Discussion

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

**Anexo 3 - Procedimento do TOC pelo método de combustão a alta temperatura.****Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**

- KAPLAN, L.A. 1992. Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* 37:1119.
- BENNER, R. & J.I. HEDGES. 1993. A test of the accuracy of freshwater DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation and UV-promoted persulfate oxidation. *Mar. Chem.* 41:75.
- WANGERSKY, P.J. 1993. Dissolved organic carbon methods: A critical review. *Mar. Chem.* 41:61.
- HUTTE, R., R. GODEC & K. O'NEILL. 1994. Transferring NASA-sponsored advances in total organic carbon measurement to industrial applications. *Microcontamination* 12(4):21.
- KAPLAN, L.A. 1994. A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. *Limnol. Oceanogr.* 39:1470.

**5310 B. High-Temperature Combustion Method****1. General Discussion**

The high-temperature combustion method has been used for a wide variety of samples, but its utility is dependent on particle size reduction because it uses small-orifice syringes.

*a. Principle:* The sample is homogenized and diluted as necessary and a microportion is injected into a heated reaction chamber packed with an oxidative catalyst such as cobalt oxide, platinum group metals, or barium chromate. The water is vaporized and the organic carbon is oxidized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The CO<sub>2</sub> from oxidation of organic and inorganic carbon is transported in the carrier-gas streams and is measured by means of a nondispersive infrared analyzer, or titrated coulometrically.

Because total carbon is measured, inorganic carbon must be removed by acidification and sparging or measured separately and TOC obtained by difference.

Measure inorganic carbon by injecting the sample into a reaction chamber where it is acidified. Under acidic conditions, all inorganic carbon is converted to CO<sub>2</sub>, which is transferred to the detector and measured. Under these conditions organic carbon is not oxidized and only inorganic carbon is measured.

Alternatively, convert inorganic carbonates to CO<sub>2</sub> with acid and remove the CO<sub>2</sub> by purging before sample injection. The sample contains only the nonpurgeable organic carbon fraction of total carbon: a purgeable organic carbon determination also is necessary to measure TOC.

*b. Interference:* Removal of carbonate and bicarbonate by acidification and purging with purified gas results in the loss of volatile organic substances. The volatiles also can be lost during sample blending, particularly if the temperature is allowed to rise. Another important loss can occur if large carbon-containing particles fail to enter the needle used for injection. Filtration, although necessary to eliminate particulate organic matter when only DOC is to be determined, can result in loss or gain of DOC, depending on the physical properties of the

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

carbon-containing compounds and the adsorption or desorption of carbonaceous material on the filter. Check filters for their contribution to DOC by analyzing a filtered blank. Note that any contact with organic material may contaminate a sample. Avoid contaminated glassware, plastic containers, and rubber tubing. Analyze sample treatment, system, and reagent blanks.

Combustion temperatures above 950°C are required to decompose some carbonates. Systems that use lower temperatures must destroy carbonates by acidification. Elemental carbon may not be oxidized at lower temperatures but generally it is not present in water samples nor is it formed during combustion of dilute samples. The advantage of using lower temperatures (680°C) is that fusion of dissolved salts is minimized, resulting in lower blank values. Gases evolved from combustion, such as water, halide compounds, and nitrogen oxides, may interfere with the detection system. Consult manufacturers' recommendations regarding proper selection of scrubber materials and check for any matrix interferences.

The major limitation to high-temperature techniques is the magnitude and variability of the blank. Instrument manufacturers have developed new catalysts and procedures that yield lower blanks, resulting in lower detection levels.

*c. Minimum detectable concentration:* 1 mg C/L or less, depending on the instrument used. This can be achieved with most high-temperature combustion analyzers although instrument performance varies. The minimum detectable concentration may be reduced by concentrating the sample, or by increasing the portion taken for analysis.

*d. Sampling and storage:* If possible, rinse bottles with sample before filling and carry field blanks through sampling procedure to check for any contamination that may occur. Collect and store samples in glass bottles protected from sunlight and seal with TFE-backed septa. Before use, wash bottles with acid, seal with aluminum foil, and bake at 400°C for at least 1 h. Wash uncleaned TFE septa with detergent, rinse repeatedly with organic-free water, wrap in aluminum foil, and bake at 100°C for 1 h. Check performance of new or cleaned septa by running appropriate blanks. Preferably use thick silicone rubber-backed TFE septa with open ring caps to produce a positive seal. Less rigorous cleaning may be acceptable if the concentration range is relatively high. Check bottle blanks with each set of sample bottles to determine effectiveness or necessity of cleaning. Preserve samples that cannot be examined immediately by holding at 4°C with minimal exposure to light and atmosphere. Acidification with phosphoric or sulfuric acid to a pH  $\leq 2$  at the time of collection is especially desirable for unstable samples, and may be used on all samples: acid preservation, however, invalidates any inorganic carbon determination on the samples.

## 2. Apparatus

*a. Total organic carbon analyzer, using combustion techniques.*

*b. Sampling, injection, and sample preparation accessories, as prescribed by instrument manufacturer.*

*c. Sample blender or homogenizer.*

*d. Magnetic stirrer and TFE-coated stirring bars.*

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

*e. Filtering apparatus and 0.45- $\mu\text{m}$ -pore-diam filters. Preferably use HPLC syringe filters with no detectable TOC blank. Glass fiber or silver membrane filters also can be used. Rinse filters before use and monitor filter blanks.*

### 3. Reagents

*a. Reagent water:* Prepare reagents, blanks, and standard solutions from reagent water with a TOC value less than  $2 \times$  the MDL (see Section 1030 and Section 1080).

*b. Acid:* Phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Alternatively use sulfuric acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*c. Organic carbon stock solution:* Dissolve 2.1254 g anhydrous primary-standard-grade potassium biphthalate,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , in carbon-free water and dilute to 1000 mL; 1.00 mL = 1.00 mg carbon. Prepare laboratory control standards using any other appropriate organic-carbon-containing compound of adequate purity, stability, and water solubility. Preserve by acidifying with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to  $\text{pH} \leq 2$ , and store at  $4^\circ\text{C}$ .

*d. Inorganic carbon stock solution:* Dissolve 4.4122 g anhydrous sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , in water, add 3.497 g anhydrous sodium bicarbonate,  $\text{NaHCO}_3$ , and dilute to 1000 mL; 1.00 mL = 1.00 mg carbon. Alternatively, use any other inorganic carbonate compound of adequate purity, stability, and water solubility. Keep tightly stoppered. Do not acidify.

*e. Carrier gas:* Purified oxygen or air,  $\text{CO}_2$ -free and containing less than 1 ppm hydrocarbon (as methane).

*f. Purging gas:* Any gas free of  $\text{CO}_2$  and hydrocarbons.

### 4. Procedure

*a. Instrument operation:* Follow manufacturer's instructions for analyzer assembly, testing, calibration, and operation. Adjust to optimum combustion temperature before using instrument; monitor temperature to insure stability.

*b. Sample treatment:* If a sample contains gross solids or insoluble matter, homogenize until satisfactory replication is obtained. Analyze a homogenizing blank consisting of reagent water carried through the homogenizing treatment.

If inorganic carbon must be removed before analysis, transfer a representative portion (10 to 15 mL) to a 30-mL beaker, add acid to reduce pH to 2 or less, and purge with gas for 10 min. Inorganic carbon also may be removed by stirring the acidified sample in a beaker while directing a stream of purified gas into the beaker. Because volatile organic carbon will be lost during purging of the acidified solution, report organic carbon as total nonpurgeable organic carbon. Check efficiency of inorganic carbon removal for each sample matrix by splitting a sample into two portions and adding to one portion an inorganic carbon level similar to that of the sample. The TOC values should agree; if they do not, adjust sample container, sample volume, pH, purge gas flow rate, and purge time to obtain complete removal of inorganic carbon.

If the available instrument provides for a separate determination of inorganic carbon

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

(carbonate, bicarbonate, free CO<sub>2</sub>) and total carbon, omit decarbonation and determine TOC by difference between TC and inorganic carbon.

If dissolved organic carbon is to be determined, filter sample through 0.45- $\mu$ m-pore-diam filter; analyze a filtering blank.

*c. Sample injection:* Withdraw a portion of prepared sample using a syringe fitted with a blunt-tipped needle. Select sample volume according to manufacturer's direction. Stir samples containing particulates with a magnetic stirrer. Select needle size consistent with sample particulate size. Other sample injection techniques, such as sample loops, may be used. Inject samples and standards into analyzer according to manufacturer's directions and record response. Repeat injection until consecutive measurements are obtained that are reproducible to within  $\pm$  10%.

*d. Preparation of standard curve:* Prepare standard organic and inorganic carbon series by diluting stock solutions to cover the expected range in samples within the linear range of the instrument. Dilute samples higher than the linear range of the instrument in reagent water. Inject and record peak height or area of these standards and a dilution water blank. Plot carbon concentration in milligrams per liter against corrected peak height or area on rectangular coordinate paper. This is unnecessary for instruments provided with a digital readout of concentration.

With most TOC analyzers, it is not possible to determine separate blanks for reagent water, reagents, and the entire system. In addition, some TOC analyzers produce a variable and erratic blank that cannot be corrected reliably. In many laboratories, reagent water is the major contributor to the blank value. Correcting only the instrument response of standards (which contain reagent water + reagents + system blank) creates a positive error, while also correcting samples (which contain only reagents and system blank contributions) for the reagent water blank creates a negative error. Minimize errors by using reagent water and reagents low in carbon.

Inject samples and procedural blanks (consisting of reagent water taken through any pre-analysis steps—values are typically higher than those for reagent water) and determine sample organic carbon concentrations directly from the readout or measurements by comparing corrected instrument response to the calibration curve. Instruments with coulometric detectors do not require calibration curves. Regularly analyze laboratory control samples to confirm performance of the instrument (see Quality Control, below). These detectors accumulate the system blank; therefore, monitor system blank regularly.

### 5. Calculations

Calculate corrected instrument response of standards and samples by subtracting the reagent-water blank instrument response from that of the standard and sample. Prepare a standard curve of corrected instrument response vs. TOC concentration. Subtract procedural blank from each sample instrument response and compare to standard curve to determine carbon content. Apply appropriate dilution factor when necessary. Subtract inorganic carbon from total

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

## Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

carbon when TOC is determined by difference.

NOTE: The reagent water blank may include an instrument contribution not dependent on reagent-water carbon, and a true response due to reagent-water carbon. When reagent-water carbon is a significant fraction of reagent-water blank, a negative error no larger than reagent-water blank is introduced in the sample values. If TOC analyzer design permits isolation of each of the contributions to the total blank, apply appropriate blank corrections to instrument response of standards (reagent blank, water blank, system blank) and sample (reagent blank and system blank).

### 6. Quality Control

Determine instrument detection limit according to Section 1030.

After every tenth analysis, analyze a blank and a laboratory control sample prepared from a source of material other than the calibration standards, at a level similar to the analytical samples. Preferably prepare the laboratory control sample in a matrix similar to that of the samples. Alternatively, periodically make known additions to samples to ensure recovery from unknown matrices.

### 7. Precision

The difficulty of sampling particulate matter on unfiltered samples limits the precision of the method to approximately 5 to 10%.

Interlaboratory studies of high-temperature combustion methods have been conducted in the range above 2 mg/L.<sup>1</sup> The resulting equation for single-operator precision on matrix water is:

$$S_o = 0.027x + 0.29$$

Overall precision is:

$$S_t = 0.044x + 1.49$$

where:

- $S_o$  = single-operator precision,
- $S_t$  = overall precision, and
- $x$  = TOC concentration, mg/L.

### 8. Reference

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1994. Standard Test Method for Total and Organic Carbon in Water by High Temperature Oxidation and by Coulometric Detection. D4129-88. Annual Book of ASTM Standards. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa.

### 9. Bibliography

© Copyright 1999 by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

**Anexo 4 - Procedimentos dos Azotos totais e amoniacais.****Determinação do Azoto Total**

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

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

**Reagentes:**Ácido Sulfúrico Concentrado

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

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

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

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

**Procedimento experimental:**

- 1 - Colocar 50 mL de amostra em cada tubo. Fazer também um branco. Colocar reguladores de ebulição.
- 2 - Adicionar 50 mL de reagente de ataque em cada tubo.
- 3 - Colocar os tubos no digestor a 250 °C durante 30 minutos.
- 4 - Aumentar a temperatura do digestor para 450 °C e deixar durante meia hora.

5 - Após a digestão, adicionar a cada tubo 50 mL de água destilada e 50 mL da solução de hidróxido de sódio + tiosulfato de sódio.

6 - Destilar cada tubo durante 6 minutos, recolhendo o destilado num erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução indicadora de ácido bórico.

7 - Titular o amoníaco do destilado com ácido sulfúrico 0,02 N padronizado.

**Cálculos:**

$$mg \frac{NH_3}{L} = \frac{(A - B) \times 280}{Volume\ de\ amostra}$$

A= volume gasto para titular a amostra

B= volume gasto para titular o branco

## Determinação do Azoto Amoniacal

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

### Reagentes:

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

### Solução de Hidróxido de sódio 0,1 N

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

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

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

### Procedimento experimental:

- 1 - Colocar em cada tubo 50 mL de amostra. Preparar um branco. Colocar reguladores de ebulição.
- 2 - Adicionar 25 mL de tampão borato em cada tubo.
- 3 - Colocar tubos a destilar, durante 6 minutos recolhendo o destilado para um erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL da solução indicadora de ácido bórico.
- 4 - Titular o amoníaco destilado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N padronizado.

### Cálculos:

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

A= volume gasto para titular a amostra

B= volume gasto para titular o branco

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

5170

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

**MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO  
DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL****Decreto-Lei n.º 183/2009**

de 10 de Agosto

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Assim:

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

## CAPÍTULO I

### Disposições e princípios gerais

#### Artigo 1.º

##### Objecto

1 — O presente decreto-lei estabelece:

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

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

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

#### Artigo 2.º

##### Âmbito de aplicação

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Artigo 3.º

##### Objectivos e caracterização

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

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

#### Artigo 4.º

##### Definições

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Anexo 6 - Decreto - Lei 178/ 2006 de 5 de Setembro.

6526

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

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

de 5 de Setembro

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Assim:

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

## TÍTULO I

### Disposições e princípios gerais

#### CAPÍTULO I

##### Disposições gerais

###### Artigo 1.º

###### Objecto

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

###### Artigo 2.º

###### Âmbito de aplicação

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

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

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

- a) Os efluentes gasosos emitidos para a atmosfera;
- b) As águas residuais, com excepção dos resíduos em estado líquido;
- c) A biomassa florestal e a biomassa agrícola;
- d) Os resíduos a seguir identificados, quando sujeitos a legislação especial:
  - i) Resíduos radioactivos;
  - ii) Resíduos resultantes da prospecção, extracção, tratamento e armazenagem de recursos minerais, bem como da exploração de pedreiras;
  - iii) Cadáveres de animais, ou suas partes, e resíduos agrícolas que sejam chorume e conteúdo do aparelho digestivo ou outras substâncias naturais não perigosas aproveitadas nas explorações agrícolas;
  - iv) Explosivos abatidos à carga ou em fim de vida.

### Artigo 3.º

#### Definições

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

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

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

f) «Centro de recepção de resíduos» a instalação onde se procede à armazenagem ou triagem de resíduos inseridos quer em sistemas integrados de gestão de fluxos de resíduos quer em sistemas de gestão de resíduos urbanos;

g) «Descarga» a operação de deposição de resíduos;

h) «Descontaminação de solos» o procedimento de confinamento, tratamento *in situ* ou *ex situ* conducente à remoção e ou à redução de agentes poluentes nos solos, bem como à diminuição dos efeitos por estes causados;

i) «Detentor» a pessoa singular ou colectiva que tenha resíduos, pelo menos, na sua simples detenção, nos termos da legislação civil;

j) «Eliminação» a operação que visa dar um destino final adequado aos resíduos nos termos previstos na legislação em vigor, nomeadamente:

i) Deposição sobre o solo ou no seu interior, por exemplo em aterro sanitário;

ii) Tratamento no solo, por exemplo biodegradação de efluentes líquidos ou de lamas de depuração nos solos;

iii) Injecção em profundidade, por exemplo injecção de resíduos por bombagem em poços, cúpulas salinas ou depósitos naturais;

iv) Lagunagem, por exemplo descarga de resíduos líquidos ou de lamas de depuração em poços, lagos naturais ou artificiais;

v) Depósitos subterrâneos especialmente concebidos, por exemplo deposição em alinhamentos de células que são seladas e isoladas umas das outras e do ambiente;

vi) Descarga em massas de águas, com excepção dos mares e dos oceanos;

vii) Descarga para os mares e ou oceanos, incluindo inserção nos fundos marinhos;

viii) Tratamento biológico não especificado em qualquer outra parte do presente decreto-lei que produz compostos ou misturas finais que são rejeitados por meio de qualquer das operações enumeradas de i) a xii);

ix) Tratamento físico-químico não especificado em qualquer outra parte do presente decreto-lei que produz compostos ou misturas finais rejeitados por meio de qualquer das operações enumeradas de i) a xii), por exemplo evaporação, secagem ou calcinação;

x) Incineração em terra;

xi) Incineração no mar;

xii) Armazenagem permanente, por exemplo armazenagem de contentores numa mina;

xiii) Mistura anterior à execução de uma das operações enumeradas de i) a xii);

xiv) Reembalagem anterior a uma das operações enumeradas de i) a xiii);

xv) Armazenagem enquanto se aguarda a execução de uma das operações enumeradas de i) a xiv), com exclusão do armazenamento temporário, antes da recolha, no local onde esta é efectuada;

l) «Fileira de resíduos» o tipo de material constituinte dos resíduos, nomeadamente fileira dos vidros, fileira dos plásticos, fileira dos metais, fileira da matéria orgânica ou fileira do papel e cartão;

m) «Fluxo de resíduos» o tipo de produto componente de uma categoria de resíduos transversal a todas as origens, nomeadamente embalagens, electrodomésticos, pilhas, acumuladores, pneus ou solventes;

6530

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ii) Produtos que não obedecem às normas aplicáveis;

iii) Produtos fora de validade;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ii) Recuperação ou regeneração de solventes;

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